

Ab initio–Untersuchung von ^{29}Si – und
 ^{17}O –NMR–chemischen Verschiebungen in Zeolithen
und dichten SiO_2 –Modifikationen

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Frau Diplomchemikerin Beate Bussemer
geboren am 03. 10. 1970 in Arnstadt

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Dr. h.c. H. Meyer

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Dr. J. P. Rabe

Gutachter:

1. Prof. Dr. J. Sauer
2. Prof. Dr. G. Engelhardt

eingereicht am: 15. Dezember 1999

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2000

Abstract

The following work studies, how far quantum chemical methods to compute NMR chemical shifts are applicable to solids. The ^{29}Si and ^{17}O NMR spectra of several zeolites and silicates were investigated.

Numerous investigations were carried out to examine the dependence of the chemical shift on the used zeolite structures and computing methods. The quality of the results was judged on experimental data.

It could be shown, that a calculation of NMR spectra with a suitable combination of simulation parameters leads to results which reproduce very well the experimental results.

Keywords:

ab initio, NMR, zeolite, simulation

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit man quantenchemische Methoden zur Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen auf Festkörper anwenden kann. Es wurden die ^{29}Si - und ^{17}O -NMR-chemischen Verschiebungen von Zeolithen und dichten SiO_2 -Modifikationen berechnet.

Dabei wurden zahlreiche Untersuchungen zur Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Festkörperstruktur und von verschiedenen Parametern bei der Berechnung (Basisatz, Methode) durchgeführt. Die Qualität der Simulationen wurde an experimentellen Daten gemessen.

Es konnte gezeigt werden, daß mit einer geeigneten Kombination von Rechenparametern eine Simulation von NMR-Spektren möglich ist, die das Experimente sehr genau wiedergibt.

Schlagwörter:

Ab initio, NMR, Zeolith, Simulation

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie meinem Betreuer Prof. Dr. Joachim Sauer für seine Unterstützung bei der Arbeit und die guten Rahmenbedingungen in der Arbeitsgruppe.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für ihre Anteilnahme an der Arbeit und die fachlichen Diskussionen danken.

Ganz besonders möchte ich Dr. Lucy M. Bull danken, die Zusammenarbeit mit ihr war sehr interessant und hilfreich für meine Arbeit.

Erklärung

Ich erkläre, daß ich die hier vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der hier angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Lebenslauf von Beate Bussemer

Persönliche Daten

Geburtstag: 3. Oktober 1970 in Arnstadt

Staatsbürgerschaft: deutsch

Familienstand: ledig

Ausbildung

1977 – 1985 Polytechnische Oberschule in Plaue (Thüringen)

1985 – 1989 Erweiterte Oberschule
(Spezialschule math. nat. tech. Richtung)
in Ilmenau

1989 – 1994 Studium der Chemie an der
Friedrich-Schiller-Universität in Jena

seit November 1994 Doktorandin an der Humboldt-Universität in Berlin

Inhaltsverzeichnis

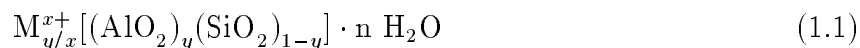
1	Einleitung	1
1.1	Charakterisierung und Anwendung von Zeolithen	1
1.2	Strukturbestimmung von Zeolithen	1
1.2.1	Diffractionsmethoden	1
1.2.2	Ab initio-Methoden	2
1.3	Bestimmung der chemischen Verschiebung in Zeolithen	2
1.3.1	Experimentelle Methoden	2
1.3.2	Ab initio-Methoden	4
2	Quantenchemische Grundlagen	6
2.1	Die SCHRÖDINGER-Gleichung	6
2.2	Näherungsmethoden zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung	7
2.2.1	Die HARTREE-FOCK-Methode	7
2.2.2	Elektronenkorrelation	9
2.3	Die Berechnung von chemischen Verschiebungen	11
2.4	Rechentchnische Aspekte	15
3	Methoden und Details der Berechnungen	17
3.1	Strukturbestimmung von Zeolithen und Silikaten	17
3.1.1	Design von Molekülmodellen für die Parametrisierung	17
3.1.2	Quantenchemische Rechnungen	17
3.1.3	Potentialfunktionen und Gitterenergieminimierung	18
3.2	Bestimmung der NMR-chemischen Verschiebung	19
3.2.1	Semiempirische Methoden	19
3.2.2	Ab initio-Methoden	21
3.2.3	Parameter der Verschiebungsberechnung	23
3.3	Bestimmung von Quadrupolkopplungskonstanten C_Q	24
4	Die Berechnung von ^{29}Si-NMR-chemischen Verschiebungen	26
4.1	Abhängigkeit von der Clustergröße	26
4.2	Abhängigkeit von der Struktur	30
4.2.1	ZSM-5	32
4.2.2	ZSM-18	33
4.2.3	Faujasit	34
4.2.4	ZSM-12	34
4.2.5	Theta-1	36
4.2.6	Zeolith- β	37
4.2.7	Ferrierit	38
4.2.8	α -Quarz	39
4.3	„Einbettung“	43

5	Untersuchung von ^{17}O-NMR-chemischen Verschiebungen	46
5.1	Abhängigkeit von σ_{O} und δ_{O} von der Clustergröße	47
5.2	Einfluß von Struktur und Methode	52
5.2.1	Abschirmkonstanten	52
5.2.2	Chemische Verschiebungen	53
5.3	Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz	58
5.3.1	Vergleich der magnetischen Abschirmkonstanten für Basissätze steigender Größe	59
5.3.2	Vergleich der magnetischen Abschirmkonstanten für gemischte Basissätze	60
5.3.3	Einfluß der Referenz – Vergleich der ^{17}O -chemischen Verschiebung .	62
5.3.4	Entwicklung eines optimalen Basissatzes	65
5.4	Untersuchung der Quadrupolkopplungskonstanten C_{Q}	67
5.4.1	Abhängigkeit der C_{Q} von der Clustergröße	67
5.4.2	Kalibrierung des Quadrupolmomentes	68
5.4.3	Periodische Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten	69
5.5	Untersuchung der chemischen Verschiebung und der Quadrupolkopplungskonstanten in Coesit	72
6	Untersuchung von Ferrierit	74
6.1	Strukturuntersuchung	75
6.2	Untersuchung des ^{29}Si -NMR-Spektrums	77
6.3	Untersuchung des ^{17}O -NMR-Spektrums und der Quadrupolkopplungskonstanten (C_{Q})	78
7	Vergleich der ^{17}O-NMR-Spektren	85
8	Zusammenfassung	88
9	Tabellen	90
	Literaturverzeichnis	114
	Tabellenverzeichnis	116
	Abbildungsverzeichnis	118

1 Einleitung

1.1 Charakterisierung und Anwendung von Zeolithen

Zeolithe sind mikroporöse Aluminosilikate mit einer symmetrischen Anordnung von Poren und Hohlräumen. Allgemein sind sie beschreibbar durch die Oxidformel:



Dabei gehört der Term zwischen den eckigen Klammern in Gleichung 1.1 zum Gerüst des Zeolithen. Die Kationen M^{x+} werden für die Elektroneutralität des Festkörpers benötigt. Sie gehören nicht zum Gerüst und können leicht ausgetauscht werden. Das Wasser gehört ebenfalls nicht zum Zeolithgitter, es ist Hydratationswasser.

Der erste natürliche Zeolith, Stilbit, wurde vor 200 Jahren entdeckt. Das Interesse an Zeolithen war lange Zeit gering, bis ihre Verwendbarkeit als Molekularsieb und vor allem als Katalysator entdeckt wurde [1–3]. So werden eine Vielzahl organischer Verbindungen mit sauren, katalytisch wirkenden Zeolithen hergestellt [4].

Seit ihrer Einführung im Jahre 1954 werden synthetische Zeolithe erfolgreich in vielen kommerziellen Bereichen angewendet. Sie zeichnen sich durch hohe Selektivität, hohe Kapazität und Umweltverträglichkeit aus. Als Beispiel der industriellen Nutzung der Zeolithkatalysatoren seien die Umwandlung von Methanol in Kraftstoffe und Olefine, sowie die Alkanskaltung (Cracken) erwähnt [5]. Außer Aluminium (und Gallium) können im Zeolithgerüst noch eine Reihe weitere Elemente vertreten sein, was die Vielfalt der Erscheinungsformen weiter erhöht.

Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung allein ist jedoch nicht ausreichend für die Unterscheidung zwischen verschiedenen Zeolithgerüsten. Für ein vollständiges Verständnis der katalytischen Eigenschaften spezieller Zeolithe ist eine ausführliche und detaillierte Beschreibung der Gitterstruktur notwendig.

1.2 Strukturbestimmung von Zeolithen

1.2.1 Diffraktionsmethoden

Eine klassische Methode zur Strukturbestimmung von kristallinen Festkörpern ist die Röntgenstrukturanalyse. Die Strukturinformationen, die man mit Diffraktionsmethoden erhalten kann, sind jedoch begrenzt. Zeolithe sind zwar hochkristalline Festkörper, jedoch hat man zumeist nur Mikrokristalle zur Verfügung, sodaß die klassischen Diffraktionsmethoden, die mit Einkristallen arbeiten, nicht angewendet werden können. Es muß in den meisten Fällen auf Pulverdiffraktionsmethoden zurückgegriffen werden, die jedoch weniger exakt sind.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus dem Umstand, daß Silizium und Aluminium beide eine relativ hohe Atommasse haben und sich nur um eine Einheit in der Masse unterscheiden. Deshalb ist es mit Diffraktionsmethoden oft nicht möglich, die beiden Kerne klar zu unterscheiden.

Aus Diffraktionsexperimenten resultiert eine gemittelte Zeolithstruktur, die Verteilung der individuellen Silizium- und Aluminiumkerne kann hiermit nicht erhalten werden.

1.2.2 Ab initio-Methoden

Ab initio-Quantenchemieverfahren, wie zum Beispiel HARTREE-FOCK- oder auch DFT-Methoden sind in der Lage, die Strukturen und auch Eigenschaften wie Schwingungsfrequenzen und chemische Verschiebungen von Molekülen in guter Qualität zu bestimmen. Die Anwendung von Ab initio-Methoden auf Zeolithe ist jedoch sowohl im Falle periodischer HARTREE-FOCK-Rechnungen [5] als auch der Plane-Wave-Verfahren [6] aufgrund des großen Aufwands nur in Ausnahmefällen möglich. Die Ursache dafür sind die relativ großen Elementarzellen der Zeolithe, die oft mehr als 100 Atome enthalten. Deshalb bleiben viele der bis heute durchgeführten periodischen HF-Rechnungen auf die reinen SiO_2 -Formen der Zeolithe beschränkt [7–9]. Plane-Wave-Rechnungen wurden nur für relativ kleine zeolithische Systeme wie den Sodalith und den Chabasit durchgeführt [10–14]. Eine praktische Möglichkeit, Ab initio-Rechnungen an komplizierteren Systemen durchzuführen ist es, sich auf die Atome der interessierenden Stellen und ihre Nachbarn zu beschränken. Solche finiten Modelle von unendlich ausgedehnten Systemen wurden schon oft erfolgreich angewendet [15–17].

Trotzdem gibt es Klassen von Problemen, welche eine theoretische Bestimmung der Struktur des gesamten Systems erfordern. Diesen Ansatz verfolgen molekülmechanische Verfahren, bei denen die Potentialfläche mit Hilfe einfacher Funktionen der Kernkoordinaten beschrieben wird. Der Aufwand dieser Verfahren ist um Größenordnungen geringer als der von Ab initio-Verfahren. Dadurch ist es möglich, die Zeolithe als Festkörper zu beschreiben. Die Größe der Elementarzelle setzt bei diesen Verfahren praktisch keine Grenzen. Eigenschaften wie z.B. Struktur und Schwingungsspektren der Zeolithe sind durch diese Verfahren mit geringem Aufwand berechenbar, andere, wie zum Beispiel elektronische Eigenschaften, dagegen nicht. Auch ist die Qualität der Resultate sehr stark von der Güte der verwendeten Potentialfunktionen abhängig, und diese ist nicht immer sofort abschätzbar.

1.3 Bestimmung der chemischen Verschiebung in Zeolithen

1.3.1 Experimentelle Methoden

In den letzten Jahren hat sich die hochauflösende Festkörper-NMR-Spektroskopie zu einer aussagekräftigen Ergänzungsmethode zu Diffraktionsmethoden zur Untersuchung von Zeolithstrukturen entwickelt [18]. Die Kombination von NMR- und Beugungsmethoden ist erfolgreich, weil erstere empfindlicher für die lokale Ordnung und Struktur ist, während letztere weitreichende Ordnung und Periodizität erfaßt. Zusammengenommen erhält man mit diesen beiden Methoden eine vollständige Beschreibung der Gesamtstruktur. Alle Kerne, die Hauptbestandteil von Zeolithen sind, können auch NMR-spektroskopisch untersucht werden. Das natürliche Vorkommen der Kerne ist: ^{29}Si : 4,7%, ^{27}Al : 100%, ^{17}O : 0,04%, ^{31}P : 100%, ^1H : 100%. Wegen seines geringen natürlichen Vorkommens muß ^{17}O vor dem Experiment angereichert werden.

^{29}Si und ^{31}P sind Kerne mit Spin $\frac{1}{2}$, deshalb erhält man mit einfachen „magic angle spinning“ (MAS) Methoden eine vollständige Mittelung der Tensorkomponenten der che-

mischen Verschiebung. Die gemittelten Werte sind feldunabhängig und korrespondieren mit den Ergebnissen von NMR-Spektren in Lösung.

^{17}O und ^{27}Al sind jedoch Quadrupolkerne mit einem Spin größer als Eins, deshalb ergeben sich viel komplexere Festkörper-NMR-Spektren.

Die Quadrupolwechselwirkung hängt vom lokalen Gradienten des elektrischen Feldes am untersuchten Kern ab, die Festkörper-NMR solcher Kerne kann also mehr Informationen über die lokale Umgebung des Kerns liefern. Durch kompliziertere „spinning“-Methoden können die Anisotropien im Spektrum der Quadrupolsysteme gemittelt werden. Mit der Entwicklung solcher Methoden erhöhte sich auch das Interesse an der Verwendung solcher Kerne als Informanten über die lokale Mikrostruktur im Zeolithen.

Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von Alumosilikaten zeigt fünf gut aufgelöste Signale. Diese korrespondieren mit den fünf möglichen Verteilungen von Silizium und Aluminium um den untersuchten Siliziumkern, $\text{Si}[4\text{Al}]$, $\text{Si}[3\text{Al},1\text{Si}]$, $\text{Si}[2\text{Al},2\text{Si}]$, $\text{Si}[1\text{Al},3\text{Si}]$ und $\text{Si}[4\text{Si}]$. Die Bereiche der fünf Signale sind charakteristisch. Daraus ist ersichtlich, daß die Zusammensetzung der ersten Koordinationsschale ausschlaggebend für das Erscheinungsbild des Spektrums ist. Man kann aus dem Spektrum die lokale Si/Al-Verteilung entnehmen. Das Si/Al-Verhältnis kann aus dem Spektrum direkt berechnet werden, wenn man das Intensitätsverhältnis der Signale und LÖWENSTEINs Regel in Betracht zieht.

Wenn man reine SiO_2 -Formen von Zeolithen untersucht, erhält man nur eine Art von Signalen, $\text{Si}[4\text{Si}]$. Die Signale sind extrem schmal (weniger als 1 ppm), aus der Anzahl der Signale kann man die Anzahl der kristallographisch unterscheidbaren Siliziumpositionen ermitteln.

Mit Hilfe von 2D- und 3D-Experimenten kann die Konnektivität der verschiedenen Siliziumpositionen ermittelt werden.

Der ^{17}O -Kern ist ein Quadrupolkern mit $\text{Spin} = \frac{5}{2}$. Der Quadrupoleinfluß auf die ZEEMAN-Aufspaltung $+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ stört und verschiebt die Linienform, es liegt eine Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung vor. Alle anderen Übergänge liegen zu weit entfernt von der Resonanz um zu stören.

Diese Wechselwirkung ist indirekt proportional zur angelegten Feldstärke des Magnetfeldes. Werden die Messungen also bei hohen Feldstärken durchgeführt, ist die Störung kleiner und die erhaltene chemische Verschiebung ist näher am isotropen Wert.

Der Resonanzwert für den ^{17}O -Kern wird also beeinflußt durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung und durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung.

Eine Weiterentwicklung der MAS-NMR-Spektroskopie besteht darin, die Drehachse einer zeitabhängigen Bewegung relativ zur Magnetfeldachse zu unterziehen. Dies ist eine Möglichkeit, die Wechselwirkungen erster und zweiter Ordnung zu mitteln.

Bei der „double rotation“ (DOR) Methode wird die Achse des Rotors kontinuierlich bewegt. Die Probe befindet sich dabei in einem Rotor, welcher selber in einem Rotor ist. Mit einer korrekten Wahl des Winkels werden so die Wechselwirkungen zweiter Ordnung gemittelt.

Bei der „dynamic angle spinning“ (DAS) Methode wechselt die Orientierung der Drehachse zwischen zwei diskreten Winkeln.

Unglücklicherweise gibt es keinen direkten Weg, um von den gemessenen chemischen Verschiebungen zu Strukturparametern zu gelangen. Bei dem Versuch, Beziehungen zwischen

den gemessenen ^{29}Si -NMR-Spektren von reinen SiO_2 -Formen von Zeolithen und den Diffraktionsdaten herzustellen, wurden verschiedene Korrelationen vorgestellt, welche auf der Si-O-Bindungslänge [19, 20], [21, 22], dem Si-O-Si-Brückenbindungswinkel [23–25], der Gruppenelektronegativität [26] und der Hybridisierung [24] basieren können. Die Verwendung solcher Beziehungen hat folgende Vorteile:

- Es ist eine direkte Berechnung von gemittelten Si-O-Si-Winkeln und Si-Si-Abständen für die kristallographisch unterscheidbaren Si-Atome aus gemessenen chemischen Verschiebungen möglich.
- Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung können auf Konsistenz überprüft werden.

Eine zufriedenstellende Korrelation zwischen den vorhergesagten und den gemessenen chemischen Verschiebungen bestätigt die Zuordnung der NMR-Signale zu den Si-Positionen. Unbefriedigende Korrelationen weisen auf falsche Zuordnung oder Ungenauigkeiten in der Strukturverfeinerung hin. Die Qualität der Korrelation kann auch Unklarheiten in der Strukturverfeinerung beseitigen, besonders bei der Verfeinerung von Pulverdiffraktionsdaten.

Die Genauigkeit dieser Struktur-Verschiebungs-Korrelationen wird also hauptsächlich durch die Genauigkeit der Diffraktionsparameter beschränkt. In den meisten Fällen können aus ihnen nur qualitative Schlußfolgerungen gezogen werden [27].

Für die ^{17}O -NMR-Spektren gibt es bisher keine Möglichkeit, die gemessenen chemischen Verschiebungen mit Strukturparametern zu korrelieren. Die TOWNES-DAILEY-Methode [28] setzt die Gradienten des elektrischen Feldes mit den Si-O-Si-Winkeln in Beziehung. Dieser Ansatz wurde bei Boraten und Silikaten [29, 30] erfolgreich angewendet, sowie auch bei einer Reihe von Zeolithen und verwandten Materialien [31, 32].

Leider kann man bei der ^{17}O -NMR-Spektroskopie nur auf wenige Messungen der elektrischen Feldgradienten zurückgreifen, was die Verfeinerung dieses Modells erschwert [33].

1.3.2 Ab initio-Methoden

Zur Ab initio-Berechnung von magnetischen Abschirmkonstanten (und damit von chemischen Verschiebungen) gibt es verschiedene Verfahren (GIAO [34–36], IGLO [37–39], LORG [40–43]), die auf störungstheoretischen Ansätzen beruhen. Diese Ansätze können auf HARTREE-FOCK-, Dichtefunktional- und auf MP2-Methoden angewendet werden. Zeolithe und dichte SiO_2 -Modifikationen sind Festkörper und erfordern eine periodische Betrachtung. Die periodische Berechnung von chemischen Verschiebungen wurde bisher an Flüssigkeiten und Festkörpern mit wenigen Atomen in der Einheitszelle durchgeführt [44, 45]. Momentan gibt es jedoch keine Möglichkeit, chemische Verschiebungen in Zeolithen und dichten SiO_2 -Modifikationen mit Ab initio-Methoden periodisch zu berechnen. Jedoch gibt die Tatsache, daß die chemische Verschiebung vor allem von der lokalen Umgebung eines Kerns beeinflusst wird, Anlaß zur Hoffnung, daß für die Berechnung von chemischen Verschiebungen in Zeolithen Clustermodelle verwendet werden können.

In der vorliegenden Arbeit sollen die semiempirischen Korrelationen zwischen der chemischen Verschiebung und der lokalen Struktur durch eine quantenchemische Ab initio-Berechnung der chemischen Verschiebung ersetzt werden. Diese Rechnungen verwenden

Clustermodelle mit einer ausreichenden Anzahl von Koordinationssphären, im Gegensatz zu den semiempirischen Ansätzen, welche sich auf eine Koordinationsschale beschränken. Weiterhin sollen anstatt der beobachteten Strukturen, die aus Diffraktionsexperimenten stammen und mit Unsicherheiten und Ungenauigkeiten der Verfeinerungsprozedur behaftet sind, solche Strukturen verwendet werden, welche mittels Gitterenergieminimierung unter Verwendung von ab initio-parametrisierten Funktionen der potentiellen Energie erhalten wurden. Die „Qualität“ der Strukturen wird dabei an der Abweichung der berechneten chemischen Verschiebungen von den experimentellen Verschiebungen gemessen. Es sollen dabei die geeigneten Parameter für eine vollständige Ab initio-Simulation von NMR-Spektren von reinen SiO_2 -Formen von Zeolithen gefunden werden.

2 Quantenchemische Grundlagen

In diesem Kapitel ist eine kurze Übersicht derjenigen Methoden dargestellt, in dieser Arbeit verwendet wurden. Für Details sei auf die zitierten Artikel in diesem Kapitel verwiesen.

2.1 Die SCHRÖDINGER–Gleichung

Aus den Postulaten der Quantenmechanik folgt, daß zentrale physikalische Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Festkörpern aus einer Zustandsfunktion Ψ als Erwartungswert eines Operators, der diese Eigenschaft repräsentiert, abgeleitet werden können. Der Operator der Energie etwa wird als HAMILTON–Operator \hat{H} bezeichnet. Die zugehörige Eigenwertgleichung 2.1 wird als SCHRÖDINGER–Gleichung bezeichnet.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Die zeitunabhängige SCHRÖDINGER–Gleichung liefert verschiedene stationäre Zustände eines abgeschlossenen Systems. Dabei ist der Grundzustand der Zustand mit der niedrigsten Energie. Der HAMILTON–Operator für ein Molekül hat folgende Form:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

Der Operator der kinetischen Energie \hat{T} wird analog zur klassischen Mechanik definiert

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (2.3)$$

Der Summationsindex i läuft dabei über alle Kerne und Elektronen, m_i ist die Masse der Teilchen.

Der Operator der potentiellen Energie \hat{V} beschreibt die Coulomb–Wechselwirkung, die zwischen den geladenen Kernen und Elektronen besteht.

$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

Der erste Term in Gleichung 2.4 beschreibt die Kern–Elektronen–Anziehung, der zweite die Elektron–Elektron–Abstoßung und der dritte Term die Kern–Kern–Abstoßung.

Eine analytische Lösung der SCHRÖDINGER–Gleichung ist nur für triviale Fälle möglich. Zur Lösung der SCHRÖDINGER–Gleichung für chemisch relevante Systeme wurde eine Hierarchie von Näherungen etabliert.

Die erste Näherung in dieser Hierarchie ist die BORN–OPPENHEIMER–Näherung. Weil Kerne viel schwerer als Elektronen sind, bewegen sie sich viel langsamer. Also kann man die Elektronen– und die Kernbewegung voneinander separieren. Die kinetische Energie der Kerne in Gleichung 2.3 kann deshalb vernachlässigt werden und der letzte Term in Gleichung 2.4, die Abstoßung zwischen den Kernen, wird als konstant betrachtet. Dadurch

wird die SCHRÖDINGER-Gleichung in eine Teilgleichung für die Kerne und eine für die Elektronen aufgespalten. Die elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung hat die Form

$$\hat{H}^{elec}\Psi^{elec}(r, R) = E^{eff}(R)\Psi^{elec}(r, R) \quad (2.5)$$

Der elektronische HAMILTON-Operator enthält neben dem Operator für die kinetische Energie der Elektronen noch Operatoren für die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen untereinander, für die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen und für die Wechselwirkung der Atomkerne untereinander. Die effektive elektronische Energie E^{eff} hängt somit nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten R ab. Diese Energie als Funktion der Kernkoordinaten bildet die Potentialhyperfläche.

Auch die Lösung der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung ist nur in den seltensten Fällen exakt analytisch möglich. Die Gleichung wird aus diesem Grund näherungsweise gelöst. Man unterscheidet dabei zwischen semiempirischen und Ab initio-Verfahren. Als Ab initio-Verfahren bezeichnet man Rechnungen, die mit rein quantentheoretischen Ansätzen auskommen und bei der Bestimmung von Integralen, Matrixelementen oder anderen mathematischen Ausdrücken keine experimentellen Daten benötigen [46].

2.2 Näherungsmethoden zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung

2.2.1 Die HARTREE-FOCK-Methode [47]

Die HARTREE-FOCK-Näherung (HF-Näherung) spielt eine zentrale Rolle in der Chemie. Sie ist im allgemeinen der erste Schritt auf dem Weg in Richtung akkuraterer Näherungen.

Das Wesen der HF-Näherung ist es, das komplizierte Vielelektronenproblem durch ein effektives Einelektronenproblem zu ersetzen. Der zweite Term in Gleichung 2.4 wird ersetzt durch ein gemitteltes Potential, das ein Elektron durch die Anwesenheit der anderen Elektronen erfährt. Der HAMILTON-Operator \hat{H} ist dadurch zerlegbar in eine Summe von Einelektronenoperatoren \hat{h}_i . Die elektronische Zustandsfunktion zerfällt in ein Produkt von Einelektronenwellenfunktionen, den Orbitalen ψ_i . In der Praxis werden diese Orbitale durch eine Linearkombination von an den Atomen zentrierten Basisfunktionen ϕ_μ approximiert.

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.6)$$

Dabei haben sich aufgrund rechentechnischer Vorteile GAUSS-Funktionen etabliert [48–50].

Das Produkt der Einelektronenwellenfunktionen allein erfüllt nicht das PAULI-Prinzip. Die Antisymmetrieforderung wird durch Formulierung der Einteilchenwellenfunktion in Form einer Determinante, der sog. SLATER-Determinante, erreicht. Die Einbeziehung des Spins erfolgt über Spinorbitale χ_i , welche aus den Orbitalen ψ_i und Spinfunktionen

gebildet werden.

$$\Psi = \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Die Anwendung des Variationsprinzips

$$E \leq \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi \Psi d\tau} \quad (2.8)$$

führt dann auf die Roothaan–Hall–Gleichungen [51, 52].

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad m, i = 1, 2 \dots N \quad (2.9)$$

$$\sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu i} = 1 \quad (2.10)$$

In Gleichung 2.10 sind die zugehörigen Normierungsbedingungen definiert. Mit diesen Gleichungen können die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$ und damit die Molekülorbitale und die Orbitalenergien ϵ_i bestimmt werden. N entspricht der Anzahl der Basisfunktionen (Gleichung 2.6). Die Matrixelemente $S_{\mu\nu}$ sind Überlappungsintegrale über die Atomorbitale. Die $F_{\mu\nu}$ sind Elemente der Fockmatrix, H^{core} ist der sogenannte Rumpf–Hamilton–Operator.

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 \quad (2.11)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (2.12)$$

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \phi_{\mu}(1) \hat{H}^{core}(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 \quad (2.13)$$

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.14)$$

Aus der Definition von \hat{H}^{core} ist ersichtlich, daß dieser nur Eielektronenanteile enthält. Die Berechnung der Matrixelemente $H_{\mu\nu}^{core}$ ist nur mit geringem Aufwand verbunden. Werden Teile des zu berechnenden Systems durch Punktladungen approximiert, so werden

diese Punktladungen analog den Kernladungen in Gleichung 2.14 berücksichtigt. Die $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ sind die Zweielektronenintegrale. Man unterscheidet hierbei zwischen Coulomb-Integralen (Gleichung 2.15) und Austauschintegralen.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2)dr_1dr_2 \quad (2.15)$$

Das Coulomb-Integral repräsentiert die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ladungsdichten $\phi_\mu(1)\phi_\nu(1)$ und $\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)$. Das Austauschintegral hat keine klassische Entsprechung.

Die Größen $P_{\lambda\sigma}$ sind die Elemente der Dichtematrix.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (2.16)$$

Die Summation der Linearkoeffizienten $c_{\lambda i}$ erfolgt nur über die besetzten Orbitale. Die elektronische Energie wird berechnet nach

$$E^{elec} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{core}) \quad (2.17)$$

Um die Gesamtenergie zu erhalten, muß zu E^{elec} die elektrostatische Energie der Kerne addiert werden.

$$E^{nr} = \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.18)$$

Der Fockoperator \hat{F} hängt aufgrund der Abhängigkeit des Coulomb- und des Austauschoperators von den Spinorbitalen selbst von den Lösungen des Eigenwertproblems ab. Das Eigenwertproblem wird deshalb iterativ gelöst. Die errechneten Orbitale werden zur Konstruktion des Fockoperators wiederverwendet. Das Verfahren wird abgebrochen, wenn innerhalb einer bestimmten vorgegebenen Genauigkeit Selbstkonsistenz erreicht ist (SCF-Verfahren).

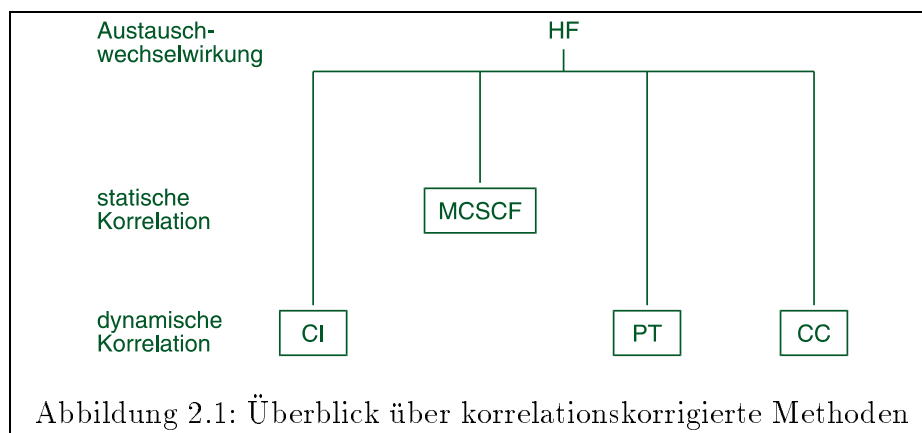
2.2.2 Elektronenkorrelation

In der HARTREE-FOCK-Näherung wird die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nicht vollständig beschrieben. Nach der Definition von Löwdin [53] bezeichnet man die Energiedifferenz zwischen der exakten, nichtrelativistischen Energie und der HARTREE-FOCK-Energie als Korrelationsenergie.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (2.19)$$

Ab initio-Methoden können entsprechend der Art und Weise, wie sie die korrelierte Bewegung der Elektronen behandeln, eingeteilt werden [54].

In der HF-Theorie bewegt sich ein Elektron durch den Raum unter dem Einfluß der positiven Ladung der Kerne und der negativen Ladungswolke, die durch die zeitlich gemittelte



Positionen der anderen Elektronen gebildet wird (Effekt 1).

Diese Beschreibung wird verbessert, wenn man die Coulomb–Abstoßung zwischen den einzelnen Elektronen explizit einbezieht. Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Nachbarschaft eines anderen zu finden, sollte gering sein. Die Elektronenbewegung ist also korreliert, denn die Coulomb–Abstoßung soll so klein wie möglich gehalten werden (Effekt 2).

Weiterhin sind Elektronen Fermionen, das heißt, ihre Wellenfunktion ist antisymmetrisch und sie gehorchen dem PAULI’schen Ausschlußprinzip. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Elektronen mit dem gleichen Spin an derselben Position angetroffen werden, ist gleich Null. Dies wird als „Austauschwechselwirkung“ bezeichnet (Effekt 3).

Alle diese Korrelationseffekte sind *dynamische* Elektronenkorrelationen, denn sie hängen von der Bewegung der Elektronen im Raum ab.

Im Gegensatz dazu gibt es die *statische* Elektronenkorrelation. Im allgemeinen wird diese Korrelation bei atomaren oder molekularen Systemen notwendig, welche nahezu entartete Zustände besitzen (z. B. homolytisch dissoziierende Moleküle, Biradikale oder Moleküle mit tiefliegenden angeregten Zuständen). Die korrekte Beschreibung eines solcher Systeme erfordert mindestens zwei SLATER–Determinanten (Konfigurationszustandsfunktionen) anstatt einer wie im HF–Ansatz. Angemessene Korrekturen werden erhalten, wenn eine Multikonfigurationsmethode angewendet wird, um eine sinnvolle Startwellenfunktion für das zu untersuchende System zu beschreiben. Die Energiedifferenz zwischen der HF– und der Multikonfigurationsmethode definiert die *statische* Korrelationsenergie.

In der HF–Theorie sind die Effekte 1 und 3 enthalten. Dabei ist der größere Korrelationseffekt die Austauschwechselwirkung. So gesehen ist die HF–Methode eine korrelationskorrigierte Methode, denn sie beschreibt die Austauschkorrelation exakt. Der Begriff „Korrelation“ wird im allgemeinen auf den Begriff der Coulomb–Korrelation beschränkt, und es werden nur solche Methoden, die die Coulombwechselwirkung beschreiben, als korrelationskorrigierte Methoden bezeichnet.

Abbildung 2.1 gibt einen Überblick über die Methoden, welche Korrelationseffekte beschreiben.

Die Multikonfigurationsmethoden (MCSCF) erweitern die Anwendung der HF–Theorie auf Probleme mit starker nicht–dynamischer Korrelation. Deshalb repräsentieren die MC–Methoden eine eigene Klasse von korrelationskorrigierten Methoden.

Dynamische Korrelationseffekte werden von drei Klassen von Methoden beschrieben, den „Configuration Interaction“-Methoden (CI), den störungstheoretischen Methoden („Perturbation Theorie“ PT) und den „Coupled Cluster“-Methoden (CC).

In der *Konfigurationswechselwirkung* CI [55, 56] wird die exakte Wellenfunktion als eine Linearkombination von N-Elektronen-Probefunktionen repräsentiert. Mit einer vollständigen Basis und dem Einbeziehen aller angeregten Zustände des Systems erhält man die exakte Energie des Grundzustandes und aller angeregten Zustände des Systems („full CI“). In der *Störungstheorie* [54, 57] wird der Hamiltonoperator des Systems in zwei Teile aufgeteilt. Der erste Teil ist ein Hamiltonoperator nullter Ordnung \hat{H}_0 mit bekannten Eigenfunktionen und Eigenwerten. Der zweite Teil ist die Störung. Die exakte Energie des Systems ist dann eine unendliche Summe von Beiträgen steigender Komplexität.

In der MØLLER-PLESSET-Störungstheorie (MPPT) wird als Hamilton-Operator nullter Ordnung der HF-Operator gewählt. Je nach Ordnung der Störung ist die Bezeichnung MP2, MP3 usw.

Bei der „*Coupled Cluster*“-Theorie [58] wird die exakte Wellenfunktion für den Grundzustand eines N-Elektronen-Systems $|\psi_0\rangle$ durch einen Exponentialausdruck erhalten

$$|\psi_0\rangle = e^T |\phi_0\rangle \quad (2.20)$$

Dabei ist $|\phi_0\rangle$ die bekannte Lösung der Näherung für unabhängige Teilchen, T ist ein Anregungsoperator.

Diese korrelierten Methoden werden umso genauer, je höher die Ordnung der Korrektur ist. Der Aufwand solcher Rechnungen (CPU-Zeit) erhöht sich jedoch dadurch enorm. Deshalb sind die meisten genauen Methoden nur auf kleine Systeme anwendbar.

Eine alternative Methode zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation stellt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [59, 60] dar. In der DFT wird jeder Beitrag zu totalen Energie eines Systems durch ein Funktional der Elektronendichte ausgedrückt. Dies steht im Gegensatz zur HF-Methode und allen darauf aufbauenden Methoden, in welchen Orbitalenergien berechnet werden. Die wichtigste Aufgabe der DFT ist die Konstruktion von möglichst genauen Funktionalen.

2.3 Die Berechnung von chemischen Verschiebungen [61, 62]

Ein Kernspin $I_A > 0$ ist immer mit einem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ des Kerns verbunden. Die Wechselwirkung mit einem Magnetfeld führt zu gequantelten Energieniveaus mit Abständen im Radiowellenbereich, also 300 – 600 MHz für verfügbare Stärken des externen Magnetfeldes. Die NMR-Spektroskopie ergibt direkte Informationen über \vec{B}_{loc} , das Magnetfeld am Kernort. Dieses ist die Quelle von Informationen über die chemische Umgebung des untersuchten Kerns, denn die elektronische Molekülstruktur führt zu einer Abschirmung des externen Magnetfeldes \vec{B}_{ext} .

$$\vec{B}_{loc} = (1 - \sigma) \vec{B}_{ext} \quad (2.21)$$

σ ist hier der Abschirmungstensor. Gleichung 2.21 wird aus der Störungstheorie erhalten, wobei angenommen wird, daß $\vec{\mu}$ und \vec{B} relativ klein sind. Die Elektronen werden unter

dem Einfluß des externen Magnetfeldes \vec{B}_{ext} und \vec{B}_μ betrachtet, dem Feld, das durch die Kernmomente $\vec{\mu}$ hervorgerufen wird. Dies führt zu dem Ausdruck:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial \mu_j} \quad (2.22)$$

Die Berechnung von σ wird durch das Problem des Eichursprungs noch erschwert. Die Gegenwart eines Magnetfeldes führt zu einer Ersetzung im Impulsoperator:

$$\hat{p}_x \rightarrow \hat{p}_x - \frac{e}{c} A_x \quad (2.23)$$

Das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$ enthält zwei Terme, welche vom externen Magnetfeld \vec{B}_{ext} und von den magnetischen Kernmomenten herrühren.

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B}_{ext} \times (\vec{r} - \vec{R}_G) + \sum_A \vec{\mu}_A \times \frac{(\vec{r} - \vec{R}_A)}{|\vec{r} - \vec{R}_A|^3} \quad (2.24)$$

\vec{R}_A bedeutet hier den Ort des Kerns A und \vec{R}_G ist der sogenannte Eichursprung. Obwohl $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ unabhängig von \vec{R}_G ist, trifft dies nicht für berechnete Eigenschaften wie σ oder die magnetische Suszeptibilität zu (Eichunabhängigkeit wird nur für einen vollständigen Basissatz erreicht).

Für die Berechnung magnetischer Eigenschaften von Atomen gibt es einen „natürlichen“ Eichursprung am Ort des Kerns. Ein gemeinsamer Eichursprung in einem Molekül ist jedoch für alle Atome eine schlechte Wahl. Ab initio-Berechnungen von chemischen Verschiebungen (und magnetische Suszeptibilitäten) wurden mit der „Coupled HARTREE–FOCK“ (CHF) Methode mit einem gemeinsamen Eichursprung für kleine, meist zweiatomige Moleküle durchgeführt [63]. Es scheint sinnvoll, verteilte Eichursprünge für größere Molekülrechnungen zu verwenden, aber eine solche Wahl ist nicht trivial.

Die beiden wichtigsten Methoden zur Implementation von verteilten Eichursprüngen sind die GIAO- und die IGLO-Konzepte. Daneben gibt es noch weitere Konzepte, die aus diesen hervorgingen (LORG [40–43], CSDT [62]). GIAO bedeutete zunächst „Gauge Independent Atomic Orbitals“, später wurde es als „Gauge Including Atomic Orbitals“ interpretiert [34, 43, 64–66]. IGLO bedeutet „Individual Gauge for Localized Orbitals“ [37, 38]. Im allgemeinen unterscheiden sich die numerischen Resultate der beiden Methoden nicht wesentlich voneinander. Bei dem IGLO-Ansatz wird eine individuelle Eichursprungstransformation auf die besetzten lokalisierten Molekülorbitale angewendet.

$$\phi_i(\vec{B}, \vec{r}) = e^{\left\{ \frac{i}{2c} \vec{r} \times (\vec{R}_i - \vec{R}) \cdot \vec{B} \right\}} \phi_i(\vec{0}, \vec{r}) \quad (2.25)$$

Bei dem GIAO-Ansatz werden die Basisfunktionen ursprungsabhängig gewählt:

$$f_\nu(\vec{B}, \vec{r}) = e^{-\frac{i}{2c} \vec{B} \times (\vec{R}_\nu - \vec{R}_G) \cdot \vec{r}} f_\nu(\vec{0}, \vec{r}) \quad (2.26)$$

Die verschiedenen Ansätze zur Berechnung von magnetischen Abschirmungen wurden anfangs mit der HARTREE–FOCK-Näherung implementiert. Um auch Elektronenkorrelation

miteinzubeziehen, wurden auch MP2– [67], MCSCF– [68] und CC–Methoden [69] implementiert.

In jüngster Zeit erscheint die Dichtefunktionaltheorie (DFT) als eine vielversprechende Alternative zu konventionellen Ab initio–Methoden. Die Berechnung von magnetischen Abschirmungen mit Dichtefunktionalmethoden wurde sowohl für die IGLO–Methode [70–72] als auch für die GIAO–Methode [73, 74] implementiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Berechnungen durchgeführt, die auf dem GIAO–Ansatz beruhen und dabei Methoden verwendet, die den HF–Ansatz und den DFT–Ansatz beinhalten. Aus diesem Grund wird im folgenden ausführlicher auf diese Ansätze eingegangen.

Die KOHN–SHAM–Formulierung (KS) [75] der Dichtefunktionaltheorie ist analog zur HF–Theorie. Wenn man die SCF–Theorie im allgemeinen betrachtet, werden die SCF–Energie und die Fockmatrix folgendermaßen ausgedrückt:

$$E = \langle \mathbf{h} \mathbf{P} \rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{P} \mathbf{G}(\mathbf{P}) \rangle + E_{XC} + V \quad (2.27)$$

$$\mathbf{F} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{P}} = \mathbf{h} + \mathbf{G}(\mathbf{P}) + \mathbf{G}_{XC} = \mathbf{h} + \mathbf{G} \quad (2.28)$$

\mathbf{P} ist die Dichtematrix, \mathbf{h} der Eielektronen–Hamiltonoperator, V ist die Kernabstoßung und $\mathbf{G}(\mathbf{P})_{\mu\nu}$ ist:

$$\mathbf{G}(\mathbf{P})_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} (\mu\lambda||\nu\sigma) \quad (2.29)$$

$(\mu\lambda||\nu\sigma)$ ist hierbei das antisymmetrisierte Zweielektronenintegral über die Spinorbitale χ_μ , χ_ν , χ_λ und χ_σ welches den Koeffizienten des HARTREE–FOCK–Austausches, C_{HFX} beinhaltet.

$$(\mu\lambda||\nu\sigma) = \int \chi_\mu^*(1) \chi_\lambda^*(2) \frac{1}{r_{12}} [\chi_\nu(1) \chi_\sigma(2) - C_{HFX} \cdot \chi_\sigma(1) \chi_\nu(2)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.30)$$

Die Austausch–Korrelations–Energie ist:

$$E_{XC} = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta}) d\vec{r} \quad (2.31)$$

wobei α und β den Spinkomponenten entsprechen.

f ist das allgemeine Austausch–Korrelations–Funktional erster Ordnung, es enthält keinen explizit magnetfeldabhängigen Term. Die Spindichten ρ und die Dichtegradienten γ berechnen sich wie folgt:

$$\begin{aligned} \rho_\alpha &= \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}^\alpha \chi_\mu \chi_\nu \\ \gamma_{\alpha\alpha} &= \nabla \rho_\alpha \cdot \nabla \rho_\alpha \\ \nabla \rho_\alpha &= \sum_{\mu\nu} \mathbf{P}_{\mu\nu}^\alpha \nabla (\chi_\mu^* \chi_\nu) \end{aligned} \quad (2.32)$$

und \mathbf{G}_{XC} , der Austausch–Korrelations–Teil von \mathbf{F} ist

$$(\mathbf{G}_{XC}^\alpha)_{\mu\nu} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \chi_\mu^* \chi_\nu + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_\beta \right) \cdot \nabla (\chi_\mu^* \chi_\nu) \right] d\vec{r} \quad (2.33)$$

mit einem ähnlichen Ausdruck für \mathbf{G}_{XC}^β . Der Koeffizient für den HARTREE–FOCK–Austausch, C_{HFX} , in Gleichung 2.30 ist Eins für HARTREE–FOCK– und Null für reine Dichtefunktionalmethoden. Ebenso ist $f = 0$ für die HARTREE–FOCK–Theorie.

Die Definition 2.22 enthält zwei Differentiationen. Zuerst wird nach den Komponenten von $\vec{\mu}$ abgeleitet. Die zweite Differentiation nach \vec{B} erfordert die Ableitung der Dichtematrix nach dem Magnetfeld, \mathbf{P}^{B_i} , das heißt, die Lösung der CP– („Coupled Perturbed“) Gleichungen für \vec{B} als störendes Feld. In der GIAO–Methode bedeutet das die Entwicklung der gestörten Molekülorbitale. Auf diese Weise hat man einen Satz von drei CP–Problemen zu lösen.

Die effiziente Entwicklung von σ wird in folgender Gleichung ausgedrückt:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial \mu_j} = \langle \mathbf{h}^{(B_i, \mu_j)} \mathbf{P} \rangle + \langle \mathbf{h}^{\mu_j} \mathbf{P}^{B_i} \rangle \quad (2.34)$$

Wenn man die Dichtematrix \mathbf{P} in „besetzt–besetzt“– und „virtuell–besetzt“–Blocks aufteilt, ergeben sich die CP–Gleichungen für ein externes Magnetfeld B_i :

$$\mathbf{F} \mathbf{P}_{ov}^{B_i} - \mathbf{P}_{ov}^{B_i} \mathbf{F} - \mathbf{G} (\mathbf{P}_{ov}^{B_i} + \mathbf{P}_{vo}^{B_i})_{ov} = \mathbf{h}_{ov}^{B_i} + \mathbf{G}_{ov}^{B_i} (\mathbf{P})_{ov} - \mathbf{F} \mathbf{S}_{ov}^{B_i} + \mathbf{G} (\mathbf{S}_{oo}^{B_i})_{ov} \quad (2.35)$$

$$\mathbf{P}_{oo}^{B_i} = -\mathbf{S}_{oo}^{B_i}, \quad \mathbf{P}_{vv}^{B_i} = 0 \quad (2.36)$$

\mathbf{S} ist die Überlappungsmatrix und $\mathbf{G}(\mathbf{X})$ (wobei \mathbf{X} entweder $(\mathbf{P}_{ov}^{B_i} + \mathbf{P}_{vo}^{B_i})$ oder $\mathbf{S}_{oo}^{B_i}$ ist), beträgt:

$$\mathbf{G}(\mathbf{X})_{\mu\nu} = \mathbf{X} \sum_{\lambda\sigma} (\mu\lambda || \nu\sigma) \quad (2.37)$$

Der Term $\mathbf{G}^{B_i}(\mathbf{P}_{\mu\nu})$, der aus der Ableitung der Basisfunktionen nach dem Feld resultiert, ist:

$$\mathbf{G}^{B_i}(\mathbf{P})_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} \mathbf{P}_{\lambda\sigma} (\mu\lambda || \nu\sigma)^{B_i} + \mathbf{G}_{XC}^{B_i} \quad (2.38)$$

In der GIAO–Methode, wo die Basisfunktionen explizit feldabhängig sind, gilt:

$$(\mathbf{G}_{XC}^\alpha)^{B_i}_{\mu\nu} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} (\chi_\mu^* \chi_\nu)^{B_i} + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_\beta \right) \cdot \nabla (\chi_\mu^* \chi_\nu)^{B_i} \right] d\vec{r} \quad (2.39)$$

Mit dem HF–Austausch–Koeffizienten C_{HFX} von Eins in Gleichung 2.30 (und mit $f = 0$ in den Gleichungen 2.33 und 2.39) resultieren die CPHF–Gleichungen aus 2.35, während mit C_{HFX} gleich Null die CPKS–Gleichungen erhalten werden. Für eine imaginäre Störung verschwinden die Coulomb–Beiträge $\mathbf{G} (\mathbf{P}_{ov}^{B_i} + \mathbf{P}_{vo}^{B_i})_{ov}$ und $\mathbf{G} (\mathbf{S}_{oo}^{B_i})_{ov}$ in Gleichung 2.37, es bleibt nur der Beitrag des HF–Austausches übrig. Weil ρ und seine Ableitungen nur eine implizite Abhängigkeit vom Feld besitzen (über die Basisfunktionen), ist die DFT–Austausch–Korrelation für diese beiden Terme Null. Für die reine DFT reduzieren sich die CPKS–Gleichungen auf ihre ungekoppelten Analoga.

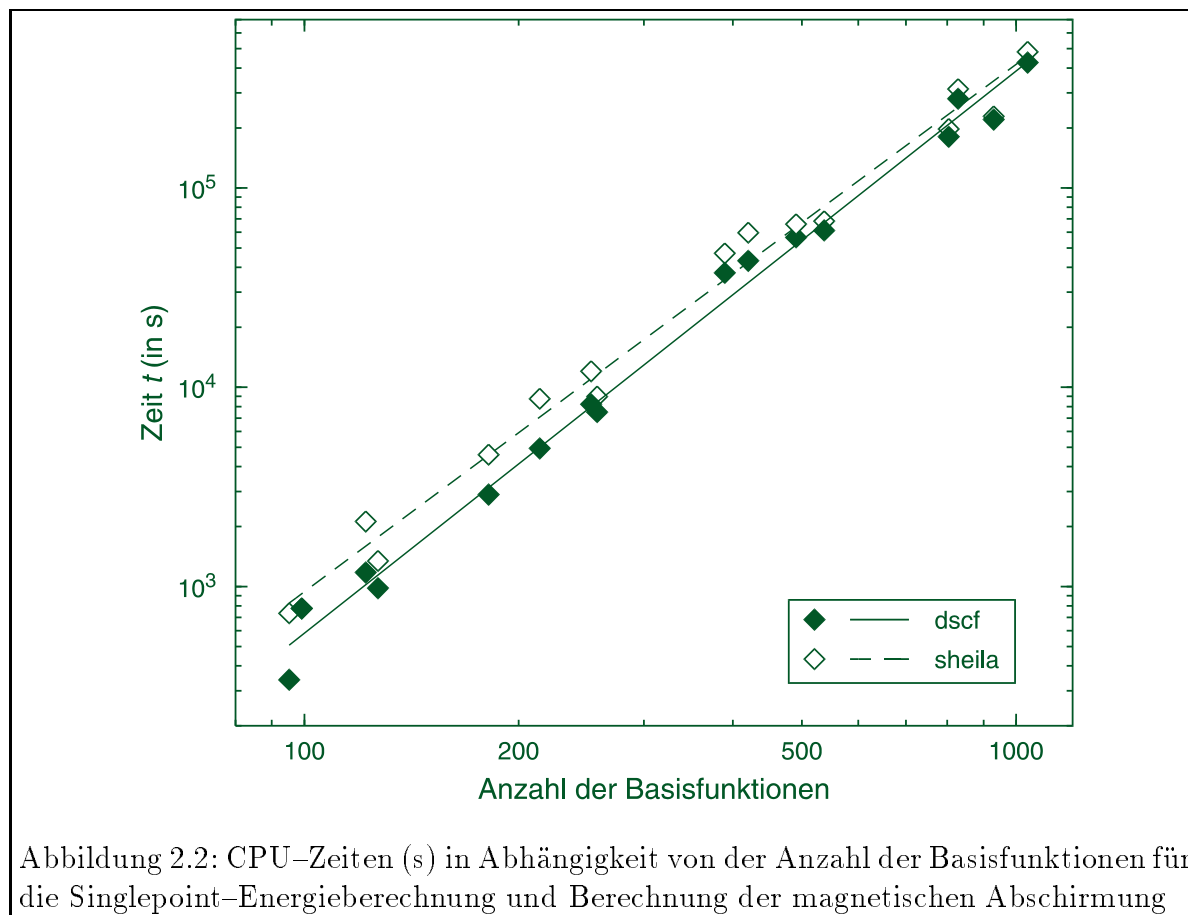
2.4 Rechentechnische Aspekte

Mit der Standardformulierung für SCF- und Gradientenmethoden erster Ordnung erhält man eine Abhängigkeit des Rechenaufwands von N^4 , wobei N die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen ist. Empirische Untersuchungen belegen jedoch, daß die Abhängigkeit von N vielmehr N^x ist, mit $2 < x \leq 3$ [76, 77]. Den Hauptanteil für dieses Skalierungsverhalten liefert die Entwicklung und Weiterverarbeitung der Zweielektronenintegrale. Diese Rechnungen skalieren ungefähr mit N^2 für genügend große Moleküle.

Bei der Bestimmung von Eigenschaften zweiter Ordnung, wie magnetischen Abschirmkonstanten, ist einer der zeitaufwendigsten Schritte die Lösung der CP-Gleichungen (CPHF oder CPKS) [36]. Sie stellen auch den einzigen zeitaufwendigen Schritt dar, wenn die Basisfunktionen nicht vom Magnetfeld abhängen. Für die GIAO-Methode führt die Berechnung der magnetischen Abschirmung jedoch zu gestörten Elektronenintegralen, welche als Argumente drei ungestörte und eine gestörte Basisfunktion haben. Diese Integrale sind ähnlich den Integralen, die bei Gradientenmethoden berechnet werden müssen.

Magnetische Abschirmungen können also mit dem gleichen Aufwand wie eine SCF-Rechnung und einer zusätzlichen Gradientenberechnung erhalten werden. Die Abhängigkeit von N liegt ebenso wie bei einer SCF-Rechnung in dem Bereich von $2 < x \leq 3$.

Diese Abhängigkeit wurde mittels einiger der in dieser Arbeit durchgeführten Rechnun-



gen überprüft. Abbildung 2.2 zeigt die ermittelten CPU-Zeiten, die auf IBM RS/6000-Maschinen durchgeführt wurden, logarithmisch gegen die Anzahl der Basisfunktionen aufgetragen. Erwartungsgemäß ergibt sich sowohl für die Energieberechnungen als auch für die Berechnung der magnetischen Abschirmung eine lineare Abhängigkeit nach der logarithmierten Form von Gleichung 2.40.

$$\begin{aligned} t &= a \cdot N^x \\ \log t &= a + x \cdot \log N \end{aligned} \tag{2.40}$$

Für die Energieberechnung erhält man für x einen Wert von 2.70 und für die Abschirmungsberechnung einen Wert von 2.42. Beide Werte bestätigen die erwartete Abhängigkeit sehr gut.

3 Methoden und Details der Berechnungen

Die Bestimmung eines NMR-Spektrums von dichten und mikroporösen SiO_2 -Modifikationen setzt sich aus zwei Schritten zusammen:

1. Vorhersage der Struktur
2. Bestimmung der NMR-chemischen Verschiebung für jeden kristallographisch unterscheidbaren Atomkern einer Struktur.

3.1 Strukturbestimmung von Zeolithen und Silikaten

Die Strukturen von Festkörpern können experimentell oder durch Berechnung erhalten werden. Eine experimentelle Methode ist die Röntgen-Strukturanalyse.

Berechnungsmethoden kann man einteilen in klassische molekülmechanische Methoden und quantenchemische Methoden, die auf periodische Systeme angewendet werden können (z.B. periodische HARTREE-FOCK-Methoden).

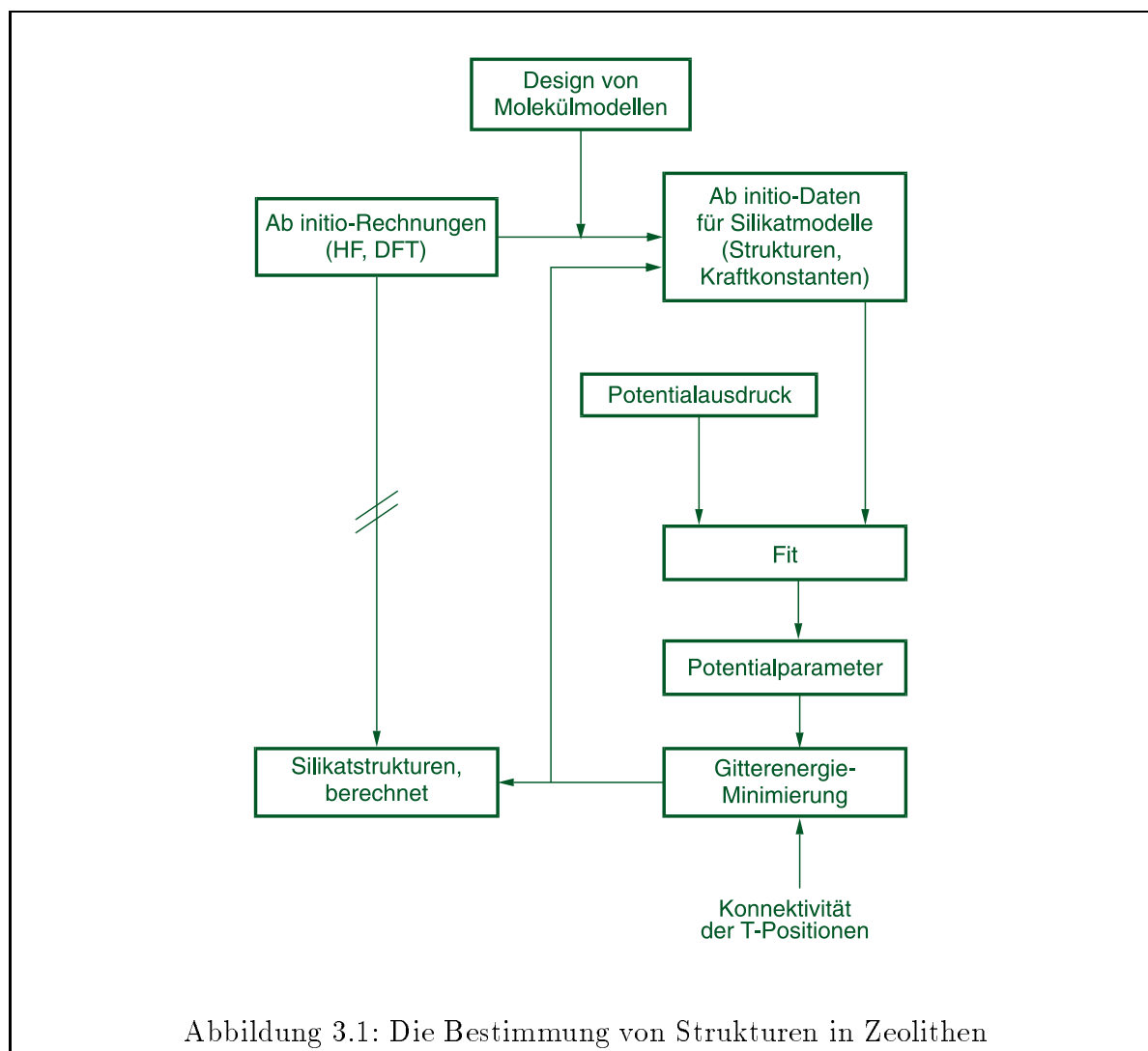
Für Zeolithe ist eine direkte Strukturbestimmung mit periodischen quantenmechanischen Ab initio-Methoden aufgrund des großen Rechenaufwands nur in Ausnahmefällen möglich. Im allgemeinen sind die Einheitszellen von Zeolithen zu groß und weisen eine zu geringe Punktsymmetrie auf, um eine Ab initio-Strukturoptimierung möglich zu machen. Abbildung 3.1 zeigt eine alternative Methode zur Vorhersage von Zeolithstrukturen durch Gitterenergieminimierung unter Verwendung von ab initio-parametrisierten Potentialfunktionen [78–80]. Diese Methode wird im folgenden beschrieben.

3.1.1 Design von Molekülmodellen für die Parametrisierung

Es werden Clustermodelle für charakteristische Baueinheiten in Zeolithen definiert und mit Wasserstoffatomen abgesättigt. Diese Modellgröße erlaubt es, „molekulare“ quantenchemische Ab initio-Programme für diese Cluster zu verwenden und daraus Daten für Energien, Gradienten und Kraftkonstanten zu erhalten. Diese Daten werden nicht nur für die Gleichgewichtsstruktur erhalten, sondern auch für einige gestörte Strukturen dieser molekularen Clustermodelle.

3.1.2 Quantenchemische Rechnungen

Bei der Optimierung der Clustermodelle für die Parametrisierung des Potentials ist die Wahl der quantenchemischen Methode von großer Bedeutung. In [79] wurden die Molekülstrukturen mit der HARTREE-FOCK-Näherung bestimmt, dabei wurde ein „Double- ζ plus Polarization“-Basissatz (dzp) am Silizium und am Wasserstoff und ein „Triple- ζ plus Polarization“-Basissatz (tzip) am Sauerstoff verwendet, kombiniert t(O)dzp. Gerechnet wurde mit dem TURBOMOLE-Programmpaket [81]. DFT-Rechnungen mit dem B3-LYP-Funktional und einem T(O)DZP-Basissatz [80] berücksichtigen die Elektronenkorrelation. Hier wurde mit dem GAUSSIAN94-Code gerechnet [82].



3.1.3 Potentialfunktionen und Gitterenergieminimierung

Die Hyperfläche der potentiellen Energie dieser Modelle wird durch einfache Funktionen beschrieben. Die Funktionen enthalten justierbare Parameter, die an die quantenchemischen Daten angepaßt werden. Die Einheitszelle, die Koordinaten und auch die Infrarotspektren können dann mit relativ geringem Rechenaufwand erhalten werden.

Die Potentialfunktionen haben die Form eines Ionenpaar-Schalenmodellpotentials mit einem zusätzlichen harmonischen Winkelbeitrag, um der Steifheit der Si-Tetraeder Rechnung zu tragen. Es werden Formalladungen angesetzt, wie es typisch für das Schalenmodell ist. Die Ladung am Sauerstoffatom (-2) wird auf zwei Punktladungen aufgeteilt („core“ und „shell“), die durch eine harmonische Feder miteinander verbunden sind. Diese Aufteilung ist ein einfacher Weg, die Anionenpolarisierbarkeit zu berücksichtigen. Ein Dipol wird durch den Abstand der „shell“- relativ zur „core“-Ladung beschrieben. Weil die kurzreichweitigen Kräfte auf die „shell“ anstatt auf den „core“ wirken, ist die Kopplung zwischen der Ionenpolarisierbarkeit und den kurzreichweitigen Wechselwirkungen verwirk-

licht.

Es wurden theoretische Strukturen von reinen SiO_2 -Modifikationen verschiedener Zeolithe und von dichten Silikaten durch Gitterenergieminimierung [35] erhalten, hierbei wurde der METAPOCS-Code [83] und der GULP-Code [84] verwendet. Der gewählte Cut-off-Radius betrug 10 Å, bei der Optimierung wurde von verfügbaren beobachteten Strukturen ausgegangen. Alle Rechnungen wurden ohne Symmetrievorgaben und mit einer vollen Relaxation der Zellparameter und Koordinaten durchgeführt. Um sicherzugehen, daß die gefundenen Strukturen wirklich das Minimum auf der Oberfläche der potentiellen Energie repräsentieren, wurden Phononenspektren berechnet.

Im folgenden werden die mittels HARTREE-FOCK-Rechnungen optimierten periodischen Strukturen als „HF“-Strukturen bezeichnet, die mit DFT-Rechnungen optimierten Strukturen werden als „DFT“-Strukturen bezeichnet.

3.2 Bestimmung der NMR-chemischen Verschiebung

Mit der Zeolithstruktur, die man auf eine der oben beschriebenen Arten erhalten hat, sollen nun NMR-chemische Verschiebungen berechnet werden.

Auch die Bestimmung von chemischen Verschiebungen kann mit semiempirischen Methoden oder mit Ab initio-Methoden erfolgen. Abbildung 3.2 zeigt die Vorgehensweise für beide Möglichkeiten.

3.2.1 Semiempirische Methoden

Die chemische Verschiebung hängt in großem Maße von der chemischen Umgebung des untersuchten Kerns und damit von der jeweiligen Zeolith- oder Silikatstruktur ab. Davon ausgehend gab es verschiedene Versuche, die Struktur von Zeolithen und deren NMR-Spektren zu korrelieren.

ENGELHARDT und RADEGLIA [24] untersuchten die Abhängigkeit der ^{29}Si -chemischen Verschiebung von den Si-O-Si-Winkeln. Die auftretenden Si-O-Si-Winkel in Silikaten sind verbunden mit der Elektronegativität und damit mit dem Hybridisierungsgrad ρ der vier Sauerstoffatome am untersuchten Siliziumkern.

Für den Hybridisierungsgrad eines Orbitals gilt:

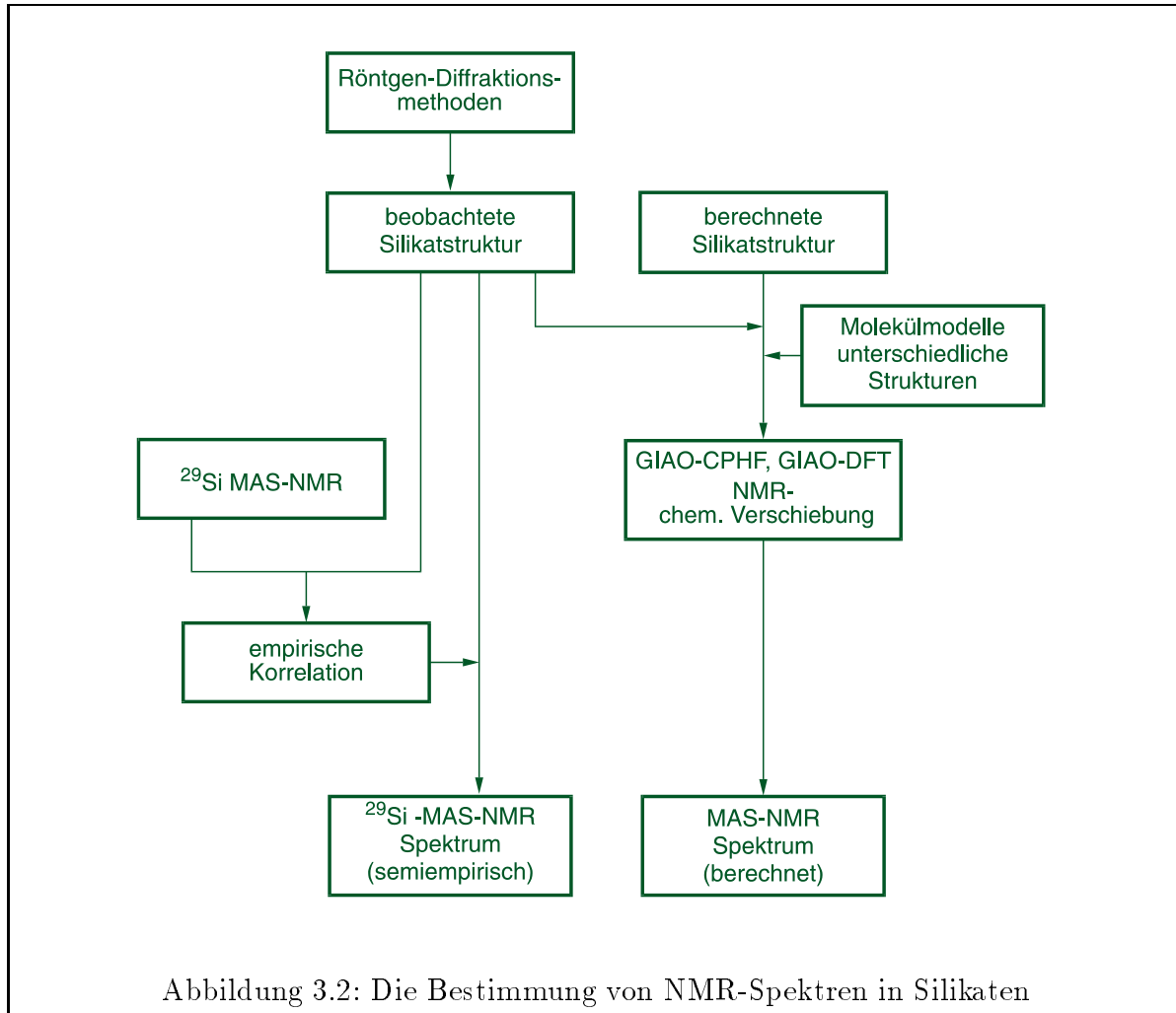
$$\rho = \frac{\cos(\angle\text{SiOSi})}{\cos(\angle\text{SiOSi}) - 1} \quad (3.1)$$

Man erhält aus den vier Si-O-Si-Winkeln vier verschiedene Werte für ρ , die gemittelt werden. Die lineare Korrelation lautet dann:

$$\delta_{\text{TMS}}(\text{Q}^4) = a \bar{\rho} + b \quad (3.2)$$

Die Konstanten $a = -247.05$ ppm und $b = 2.19$ ppm wurden in [24] durch eine Anpassung für 21 Q^4 -Einheiten von Zeolithen und dichten Silikaten erhalten, für die sowohl die experimentellen NMR-chemischen Verschiebungen als auch Diffraktionsdaten bekannt sind. Der Korrelationskoeffizient r beträgt 0.968.

Man kann auch eine direkte Korrelation zwischen den gemittelten Si-O-Si-Winkeln [23]



oder den gemittelten Si–O–Abständen [19, 20] und der ^{29}Si –chemischen Verschiebung finden:

$$\delta_{\text{TMS}}(\text{Q}^4) = a \overline{Z\text{SiOSi}} + b \quad (3.3)$$

$$\delta_{\text{TMS}}(\text{Q}^4) = a r_{\text{Si-O}} + b \quad (3.4)$$

Bei diesen gefundenen Beziehungen ist der ermittelte Korrelationskoeffizient kleiner als der von Gleichung 3.2.

Im Unterschied zur ^{29}Si –NMR sind keine Korrelationen zwischen einem beliebigen strukturellen Parameter und dem ^{17}O –NMR–Spektrum bekannt. Es wurden Korrelationen zwischen den Quadrupolkopplungskonstanten und den Si–O–Si–Winkeln vorgenommen [33, 85]. Es existiert jedoch dazu nur eine geringe Anzahl von Daten, sodaß diese Korrelationen nicht quantitativ gesichert sind.

3.2.2 Ab initio-Methoden

Die theoretischen Grundlagen der Ab initio-Methoden zur Berechnung von magnetischen Abschirmkonstanten wurden in Abschnitt 2.3 dargelegt.

Alle diese Methoden sind nur für endliche Modelle anwendbar. Es gibt eine Methode, mit der chemische Verschiebungen auch in Festkörpern und Flüssigkeiten berechnet werden können [44, 45]. Diese Methode wurde jedoch bisher nur an Festkörpern mit wenigen Atomen in der Einheitszelle angewendet. Für komplexere Systeme wurde sie noch nicht erprobt. Deshalb werden in dieser Arbeit ausschließlich Molekülmodelle verwendet.

Auf der rechten Seite von Abbildung 3.2 ist der quantenchemische Weg von einer erhaltenen Silikatstruktur zu einem NMR-Spektrum dargestellt. Dieser Weg gliedert sich in mehrere Etappen.

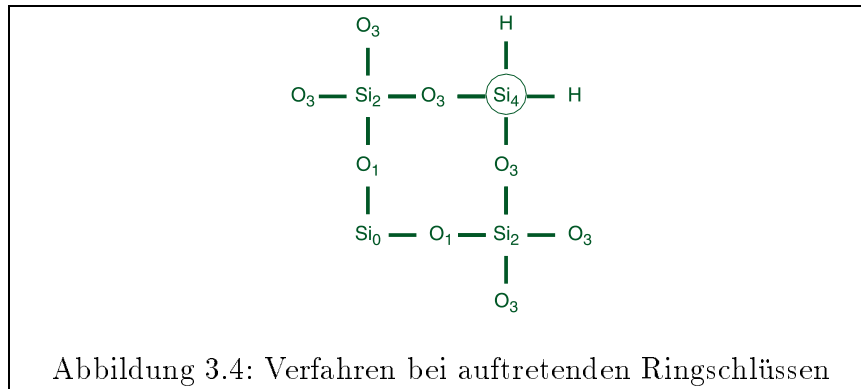
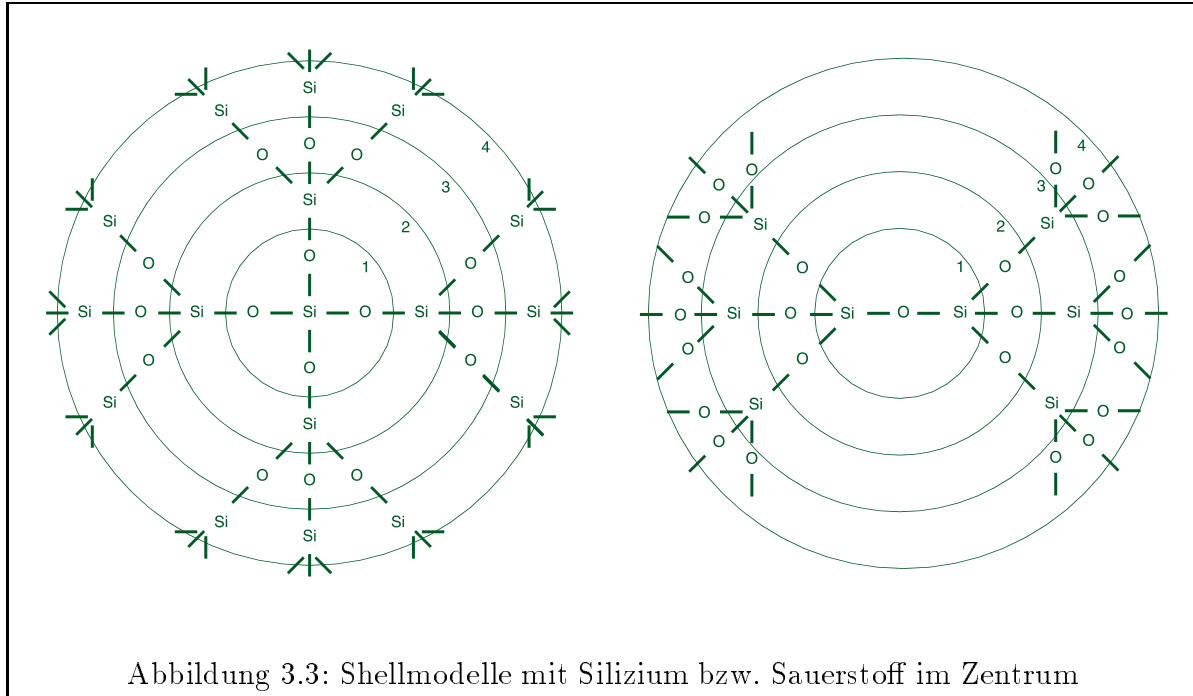
Wahl der Clustermodelle. Zunächst werden aus dem Silikatgerüst Cluster mit dem zu untersuchenden Atom im Zentrum der Cluster ausgeschnitten. Dabei wird ein Schalenmodell angewendet. Das Zentralatom (Silizium oder Sauerstoff) wird mit Koordinationschalen von Si- oder O-Atomen umgeben. Die Bezeichnung der Schalenmodelle richtet sich dann nach der Anzahl der umgebenden Koordinationssphären. Shell2 bezeichnet zum Beispiel einen Cluster mit dem Zentralatom und zwei umgebenden Si- oder O-Schalen. Die offenen Valenzen der Cluster werden mit Wasserstoffatomen abgesättigt. Dadurch ist die Elektroneutralität der entstehenden Moleküle gewährleistet. In der Abbildung 3.3 ist schematisch dargestellt, welche Cluster man beim Ausschneiden erhält.

Die Modelle werden aus einer gegebenen periodischen Struktur ausgeschnitten, für jedes kristallographisch nicht äquivalente Atom eines. Auch wenn die Modelle den gleichen Aufbau haben, variiert also ihre Struktur von einem Zentralatom zum anderen. Hinzu kommt, daß sich durch Ringstrukturen in den Silikatgerüsten bei größeren Clustern Ringschlüsse ergeben. Wenn ein Atom der $n+1$ -Schale, welches durch ein H-Atom ersetzt werden soll, einen Ring schließt, wird es nicht durch ein H-Atom ersetzt, sondern zum Cluster hinzugenommen und mit H-Atomen der $n+2$ -Schale abgesättigt (Siehe Abbildung 3.4).

Berechnung der magnetischen Abschirmung. Mit diesen Clustermodellen werden die quantenchemischen Rechnungen durchgeführt. Die GIAO-Methode auf dem HF-Niveau wird für Berechnungen der ^{29}Si - und ^{17}O -magnetischen Abschirmungen verwendet. Gerechnet wird hier mit den DSCF- und SHEILA-Modulen des TURBOMOLE-Programmpakets [36].

Für die Berechnung der ^{17}O -magnetischen Abschirmkonstanten wird außerdem die GIAO-Methode auf DFT-Niveau [82] verwendet, um Elektronenkorrelationseffekte abzuschätzen.

Berechnung der chemischen Verschiebung – Wahl der Referenzsubstanz. Absolute magnetische Abschirmkonstanten sind nur in Ausnahmefällen experimentell zugänglich. Messungen der Kernresonanz beziehen sich deshalb immer auf eine Referenzsubstanz. Im Falle von ^{29}Si -Kernen ist dies Tetramethylsilan (TMS), für ^{17}O -Kerne flüssiges H_2O . Um berechnete magnetische Abschirmkonstanten mit experimentellen NMR-Spektren vergleichen zu können, muß man also zusätzlich die magnetische Abschirmung σ_{Ref} der



Referenzsubstanz berechnen. Dabei ist es sinnvoll, wenn die Struktur, der Basissatz und die Methode bei der Berechnung der Referenzabschirmung denen der Clusterrechnungen entsprechen. Die chemische Verschiebung δ_{Kern} ergibt sich dann nach Gleichung 3.5.

$$\delta_{\text{Kern}}^{\text{Ref}} = \sigma_{\text{Ref}} - \sigma_{\text{Kern}} \quad (3.5)$$

In den Referenzsubstanzen herrschen andere Bindungsverhältnisse als in den Silikaten. Im TMS ist der Siliziumkern von Kohlenstoff umgeben, in H_2O ist Sauerstoff an Wasserstoff gebunden. Im Gegensatz dazu sind in den SiO_2 -Formen der Silikate Si–O–Bindungen vorhanden. Es ist für die Rechnungen daher günstiger, Referenzmoleküle mit ähnlichen Bindungsverhältnissen wie in den Silikaten, sogenannte sekundäre innere Standardmoleküle, zu verwenden. Dadurch kann man systematische Fehler minimieren, die sich durch die angewendete Methode ergeben. Man benötigt jedoch zusätzlich die experimentelle chemische Verschiebung des sekundären inneren Standards.

In Gleichung 3.6 ist RefII die Bezeichnung für den sekundären inneren Standard, RefI ist

die Bezeichnung für das Referenzmolekül, das im Experiment verwendet wurde und mit dem verglichen werden soll.

$$\delta_{\text{Kern}}^{\text{RefI}} = \sigma_{\text{RefII}} + \delta_{\text{RefII}}^{\text{RefI}} - \sigma_{\text{Kern}} \quad (3.6)$$

Das kleinste Molekül mit silikatähnlichen Bindungsverhältnissen für den ^{29}Si -Kern ist die Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ (Q^0). In [86] und [87] wurde gezeigt, daß dieses Molekül ein sinnvoller innerer Standard zur Berechnung von ^{29}Si -chemischen Verschiebungen in Silikaten ist. Die experimentelle chemische Verschiebung $\delta_{\text{Q}^0}^{\text{TMS}}$ beträgt -72 ppm [88].

Die berechnete magnetische Abschirmung für Q^0 (optimierte Struktur) σ_{Q^0} beträgt 464.78 ppm mit der T(O)DZP-Basis, 464.52 ppm mit der DZ-Basis und 527.57 ppm für die SV-Basis. Für den ^{17}O -Kern ist es schwieriger, einen geeigneten sekundären inneren Standard zu finden. Wenn man Rechnungen mit Wasser als Referenz durchführt, kann man das Wassermolekül bereits als internen Standard ansehen, da die Rechnungen für die Gasphase gelten, die Messungen jedoch mit flüssigem Wasser durchgeführt werden. Die chemische Verschiebung $\delta_{\text{H}_2\text{O}_g}^{\text{H}_2\text{O}_l}$ beträgt - 36.1 ppm [89].

Das kleinste Molekül mit O-Si-Bindungen ist Disiloxan $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$. Hierfür gibt es jedoch kein experimentelles ^{17}O -NMR-Spektrum.

Ein größeres Molekül mit Si-O-Si-Bindungen, für welches die ^{17}O -NMR-Verschiebungen bekannt sind, ist das Oktahydridosilasesquioxan $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_8$. Für die Kristallstruktur gibt es zwei unterscheidbare O-Positionen, dementsprechend zwei chemische Verschiebungen. Die Molekülsymmetrie ist jedoch oktaedrisch mit nur einer O-Position.

Man kann auch α -Quarz als inneren Standard verwenden, der eine kristallographisch unterscheidbare Sauerstoffposition besitzt. $\delta_{\text{Qua}}^{\text{H}_2\text{O}_l} = 40.0$ ppm [90].

α -Quarz ist selber ein Festkörper, das bedeutet, auch hier muß man Clustermodelle aus der Festkörperstruktur ausschneiden. Zweckmäßigerweise benutzt man bei der Referenz Clustermodelle von gleicher Größe wie beim Faujasit. Dann sind die Bindungsverhältnisse genau dieselben wie im untersuchten Zeolithen. Der Rechenaufwand erhöht sich natürlich gegenüber H_2O als Referenz, weil für jede Clustergröße ein anderes Referenzmolekül berechnet werden muß. Bei den ^{17}O -Rechnungen wurden die Referenzsubstanzen gasförmiges H_2O und α -Quarz verwendet.

3.2.3 Parameter der Verschiebungsberechnung

Die Genauigkeit der Ergebnisse hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zum einen spielen die systematischen Fehler der verwendeten Berechnungsmethoden eine Rolle, zum anderen die Güte der benutzten Silikatstrukturen, die Größe und Form der verwendeten Clustermodelle, die Güte der verwendeten Basissätze und nicht zuletzt die verwendete Referenzsubstanz. Um eine optimale Kombination der einzelnen Parameter zu ermitteln, muß eine Vielzahl von Berechnungen durchgeführt werden. Auf die im Einzelnen verwendeten Parameter wird in den jeweiligen Kapiteln noch einmal genauer eingegangen.

Es soll nun eine einheitliche Kurzschreibweise für die Kombination der einzelnen Methoden eingeführt werden. Die vollständige Bezeichnung einer Rechnung sieht folgendermaßen aus:

Methode zur Abschirmungsberechnung/Basissatz/Modellgröße//verwendete Struktur/.

Vor dem Doppelschrägstrich steht die Methode, die zur Berechnung der magnetischen Abschirmung verwendet wird, gefolgt vom Basissatz und Modellgröße, die dabei zum Einsatz kommen. Nach dem Doppelschrägstrich steht die Methode, die zur Strukturermittlung benutzt wurde.

Nachfolgend sind die in der Arbeit benutzten Methoden zur Berechnung der chemischen Verschiebung und zur Strukturermittlung aufgeführt. Die Bezeichnung corr. bezeichnet die semiempirische Korrelation von Abschnitt 3.2.1, die Bezeichnungen „HF“ und „DFT“ bedeuten, daß die jeweiligen Strukturen mit dem Shellmodellpotential optimiert wurden, dessen Parameter entweder mit HF- oder mit DFT-Rechnungen angepaßt wurden, obsd. meint die beobachtete Struktur.

Verschiebungsberechnung	Strukturermittlung
corr.	obsd.
GIAO-HF	„HF“.
GIAO-DFT	„DFT“

Die Bezeichnung: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//„HF“ bedeutet nach dieser Notation, daß für ein Shell3-Modell, das aus einer HF-optimierten Struktur ausgeschnitten wurde, mit der GIAO-HF-Methode und dem Basissatz T(O)DZP die chemische Verschiebung berechnet wird.

3.3 Bestimmung von Quadrupolkopplungskonstanten C_Q

Der ^{17}O -Kern ist ein Quadrupolkern und hat einen Kernspin von $I = \frac{5}{2}$. Die beobachteten Linienspektren und ihre relativen Positionen werden deshalb durch die Quadrupolkopplungskonstante C_Q , den Asymmetrieparameter des Tensors des elektrischen Feldgradienten η und den Tensoren der Quadrupolverchiebung und der chemischen Verschiebung bestimmt [91]. Bei Messung unter „Double Rotation“-Bedingungen setzt sich die beobachtete chemische Verschiebung σ_{obs} zusammen aus der feldunabhängigen chemischen Verschiebung σ_{iso} und der feldabhängigen isotropen Quadrupolarverschiebung zweiter Ordnung σ_q .

$$\sigma_{\text{obs}} = \sigma_{\text{iso}} + \sigma_q \quad (3.7)$$

σ_q (ppm) kann über die Werte für die C_Q (MHz), η und der LAMOR-Frequenz ν_L (MHz) bestimmt werden.

$$\sigma_q = -6000 \left(\frac{C_Q}{\nu_L} \right)^2 \frac{1 + \eta^2}{3} \quad (3.8)$$

Durch Messungen bei verschiedenen Feldstärken und der Feldabhängigkeit von σ_{obs} kann man σ_{iso} bestimmen. Das bedeutet also, daß die Linienformen der ^{17}O -NMR Spektren mit den C_Q und η als Parameter angepaßt werden. Durch Berechnung der C_Q und η ist es möglich, die Zuordnung der einzelnen beobachteten Signale zu den unterschiedlichen

Sauerstoffpositionen zu untermauern. Die Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten C_Q erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_Q = \frac{e^2 q Q_O}{h} \quad (3.9)$$

wobei gilt:

$$eq = V_{ZZ} \quad (3.10)$$

und

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (3.11)$$

e : Elementarladung

h : PLANCK'sches Wirkungsquantum

Q_O : elektrisches Quadrupolmoment des Sauerstoffkerns

V_{XX} , V_{YY} , V_{ZZ} : Elemente des elektrischen Feldgradiententensors

$|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$

In den Gleichungen 3.9 und 3.10 sind bis auf V_{ZZ} alle Größen Konstanten. V_{ZZ} kann mit Ab initio-Methoden berechnet werden, man erhält den (nicht diagonalisierten) Feldgradiententensor mit dem MOLOCH-Modul von TURBOMOLE nach einer Singlepoint-Energieberechnung. Nach der Diagonalisierung erhält man V_{XX} , V_{YY} und V_{ZZ} .

Bei experimentellen Verfahren werden nicht direkt die Quadrupolkopplungskonstanten C_Q erhalten, sondern das Quadrupolprodukt P_Q . Es kann aus C_Q und dem Asymmetrieparameter η berechnet werden:

$$P_Q = C_Q \sqrt{\frac{1 + \eta^2}{3}} \quad (3.12)$$

Dieser Wert kann direkt mit experimentellen Daten verglichen werden.

4 Die Berechnung von ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen [92]

Bis zum heutigen Zeitpunkt gibt es keine systematischen Ab initio-Untersuchungen von ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen an Zeolithen. VALERIO et al. [93–95] berechneten die ^{29}Si -NMR-chemische Verschiebung an den experimentellen Strukturen der Zeolithe Mazzit und Zeolith- β mit DFT-Methoden. Sie verwendeten Clustermodelle unterschiedlicher Größe und untersuchten die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Aluminium-Substitution und von der Struktur der Cluster. Sie erhielten Ergebnisse, die recht gut das experimentelle Spektrum wiedergeben und konnten die experimentell gefundenen Signalzuordnungen bestätigen.

RICCHIARDI et al. [87] berechneten chemische Verschiebungen für Si[0Ti]- und Si[1Ti]-Positionen im Zeolith TS-1 mit der GIAO-HF-Methode. Sie verwendeten ebenfalls Clustermodelle, die aus optimierten Strukturen herausgeschnitten wurden, und untersuchten den Einfluß der Ti-Substitution und der Strukturänderung durch die Substitution auf die ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebung.

In einigen Arbeiten werden die ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen verschiedener Monosilikate und Oligomere [86, 96–98] untersucht.

Im folgenden Abschnitt sollen die ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen von verschiedenen Zeolithen und dichten SiO_2 -Modifikationen berechnet werden und dabei die Abhängigkeit von der verwendeten Struktur und von der Modellgröße untersucht werden.

4.1 Abhängigkeit von der Clustergröße

Bei der Berechnung der chemischen Verschiebung auf die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Weise ergibt sich zusätzlich zu dem Fehler durch die HARTREE-FOCK-Näherung eine weitere Ungenauigkeit: es wird nur die nähere Umgebung des untersuchten Atoms berücksichtigt.

Die chemische Verschiebung ist zwar eine Funktion der lokalen Umgebung dieses Atoms, es ist jedoch nicht genau bekannt, wie groß die zu berücksichtigende Umgebung sein muß. Außerdem ist die Größe dieses Fehlers nicht abschätzbar.

Aus diesem Grund wurden zunächst Rechnungen an verschiedenen Zeolithen und dichten SiO_2 -Modifikationen durchgeführt und die Größe der ausgeschnittenen Cluster variiert. Es sollte zum einen geklärt werden, ob eine Konvergenz der chemischen Verschiebungen auftritt und zum anderen, bei welcher Clustergröße das Verhältnis zwischen Rechenaufwand und erzielter Genauigkeit zufriedenstellend ist.

Es wurden Rechnungen an den experimentell bestimmten und den „HF“-Strukturen des Zeoliths Faujasit [99] und der dichten SiO_2 -Modifikationen Coesit [100], Cristobalit [101] und α -Quarz [102] durchgeführt.

Faujasit besitzt eine Siliziumposition in der Einheitszelle, Coesit hat zwei Siliziumpositionen, Cristobalit und α -Quarz haben jeweils eine Siliziumposition.

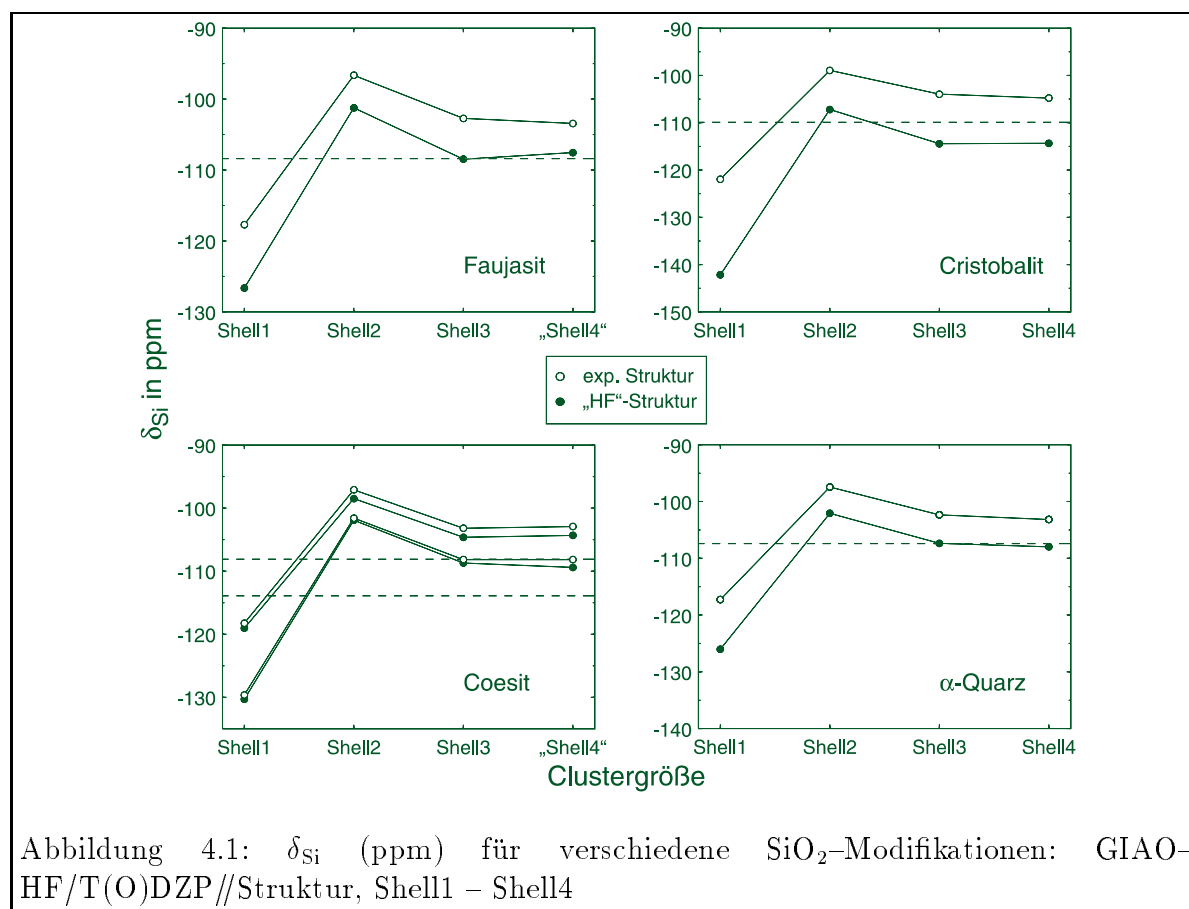
Für α -Quarz wurden Cluster der Größe Shell1 bis Shell6 ausgeschnitten, für Cristobalit Shell1- bis Shell4-Cluster. Für Faujasit und Coesit wurden Cluster der Größe Shell1 bis Shell3 ausgeschnitten, außerdem Modelle größer als Shell3, die charakteristische Bil-

dungseinheiten der SiO_2 -Modifikationen enthalten. Sie haben eine ähnliche Größe wie ein Shell4-Modell, entsprechen aber nicht der Schalenmodellphilosophie. Sie wurden als „Shell4“ gekennzeichnet.

An diesen Clustermodellen wurden die magnetischen Abschirmkonstanten mit der GIAO-HF-Methode berechnet. Dabei wurde stets am Sauerstoff eine TZP-Basis verwendet, an den Silizium- und Wasserstoffatomen wurde eine DZP-Basis verwendet, kurz T(O)DZP. Als sekundärer innerer Standard bei der Ermittlung der ^{29}Si -chemischen Verschiebung wurde Orthokieselsäure verwendet.

Für α -Quarz wurden außerdem Rechnungen mit zwei kleineren Basissätzen (DZ und SV) durchgeführt. Hier konnten, bedingt durch den geringeren Rechenaufwand als bei der T(O)DZP-Basis, auch Verschiebungen für das Shell5- und das Shell6-Modell bestimmt werden. Gerechnet wurde auf verschiedenen IBM RS/6000-Maschinen. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Tabellen 9.1 und 9.2 aufgeführt.

Für alle untersuchten SiO_2 -Modifikationen erkennt man eine nicht lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Clustergröße (siehe Abbildung 4.1). Die Verschie-



bungen konvergieren alternierend mit steigender Clustergröße. Konvergenz wird relativ schnell erreicht, beim Übergang von Shell3 zu Shell4 treten kaum noch Veränderungen der chemischen Verschiebung auf. Bei konvergierter Verschiebung beträgt die Differenz zur experimentell ermittelten chemischen Verschiebung (in den Abbildungen als gestrichelte

Linie zu sehen) für die experimentelle Struktur ca. 4 – 5 ppm, für die „HF“-Struktur ca. 1 – 2 ppm.

Bei allen vier SiO_2 -Modifikationen sieht man, daß der Einfluß der Umgebung auf die chemische Verschiebung des untersuchten Zentralatoms mit steigender Clustergröße schnell abnimmt. So wird für die „HF“-Struktur von Shell1 (zentrales Si-Atom von einer Schale von 4 O-Atomen umgeben) eine Verschiebung berechnet, die bei allen Si-Atomen bis zu 30 ppm unter dem experimentellen Wert liegt. Bei Hinzunahme der zweiten Schale (Si-Schale) steigen die chemischen Verschiebungen auf Werte bis zu 20 ppm über denen experimentellen Verschiebung, es findet also ein Sprung von ca. 40 – 50 ppm statt. Das Hinzukommen der dritten Schale (O-Schale) bewirkt lediglich eine Änderung von 5 – 8 ppm, die vierte Schale (nicht bei allen SiO_2 -Modifikationen kommt eine vollständige vierte Schale hinzu) bewirkt nur noch Veränderungen um weniger als 1 ppm.

Tabelle 9.3 und Abbildung 4.2 zeigen die Ergebnisse der Rechnungen für α -Quarz mit den kleineren Basissätzen von Shell1 bis Shell6. Hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Rechnungen mit der T(O)DZP-Basis. Die Werte für die chemische Verschiebung konvergieren mit steigender Clustergröße. Erwartungsgemäß ist die Qualität der Rechnungen nicht so gut wie bei dem großen Basissatz. Die Differenz bei konvergierter Abschirmung beträgt für die DZ- und die SV-Basis ca. 3 ppm, während sie für die T(O)DZP-Basis nur 0.6 ppm beträgt.

Entscheidend jedoch ist, daß auch bei den Rechnungen mit den kleinen Basissätzen die Konvergenz der chemischen Verschiebung schon zwischen Shell3 und Shell4 erreicht ist. Es ist also durchaus möglich, chemische Verschiebungen in Zeolithen und dichten SiO_2 -Modifikationen nur mit Molekülmodellen zu berechnen. Der Fehler, den man beim Vernachlässigen der äußeren Umgebung macht, ist klein gegenüber dem systematischen Fehler der hier angewendeten Methode.

Bei der Entscheidung, welches Clustermodell für weiterführende Rechnungen verwendet werden soll, wurden außer den chemischen Verschiebungen auch die Rechenzeiten herangezogen. Wie in Abschnitt 2.4 bereits gesagt, wächst der Rechenaufwand (hauptsächlich die CPU-Zeit t) einer Singlepoint-Energieberechnung und auch der einer Abschirmungsberechnung mit der Anzahl der Basisfunktionen N und zwar proportional zu N^x mit $2 < x \leq 3$. Tabelle 4.1 zeigt als Beispiel die Anzahl der Atome, Anzahl der Basisfunktionen und die Rechenzeit für die Shell1- bis Shell4-Modelle von Cristobalit. („HF“-Struktur). Der Rechenaufwand für die Abschirmungen ist größer als für die Energieberechnungen wegen der zusätzlichen Zweielektronenintegrale, die berechnet werden müssen (siehe dazu auch Abbildung 2.2). Für kleinere Cluster (geringere Anzahl von Basisfunktionen) fällt dieser Mehraufwand stärker ins Gewicht, mit steigender Anzahl der Basisfunktionen wird der Mehraufwand im Vergleich zu den Energieberechnungen proportional geringer, die Rechenzeiten der beiden Rechenschritte weisen dann kaum noch Unterschiede auf.

Die Rechenzeit für Shell4 ist ca. dreimal so hoch wie die für Shell3, die Verbesserung des Ergebnisses beträgt jedoch nur etwa 0.1 ppm. Das Shell3-Modell stellt demnach das beste Clustermodell für weitere Rechnungen dar, wenn man das Verhältnis Aufwand : Ergebnis in Betracht zieht.

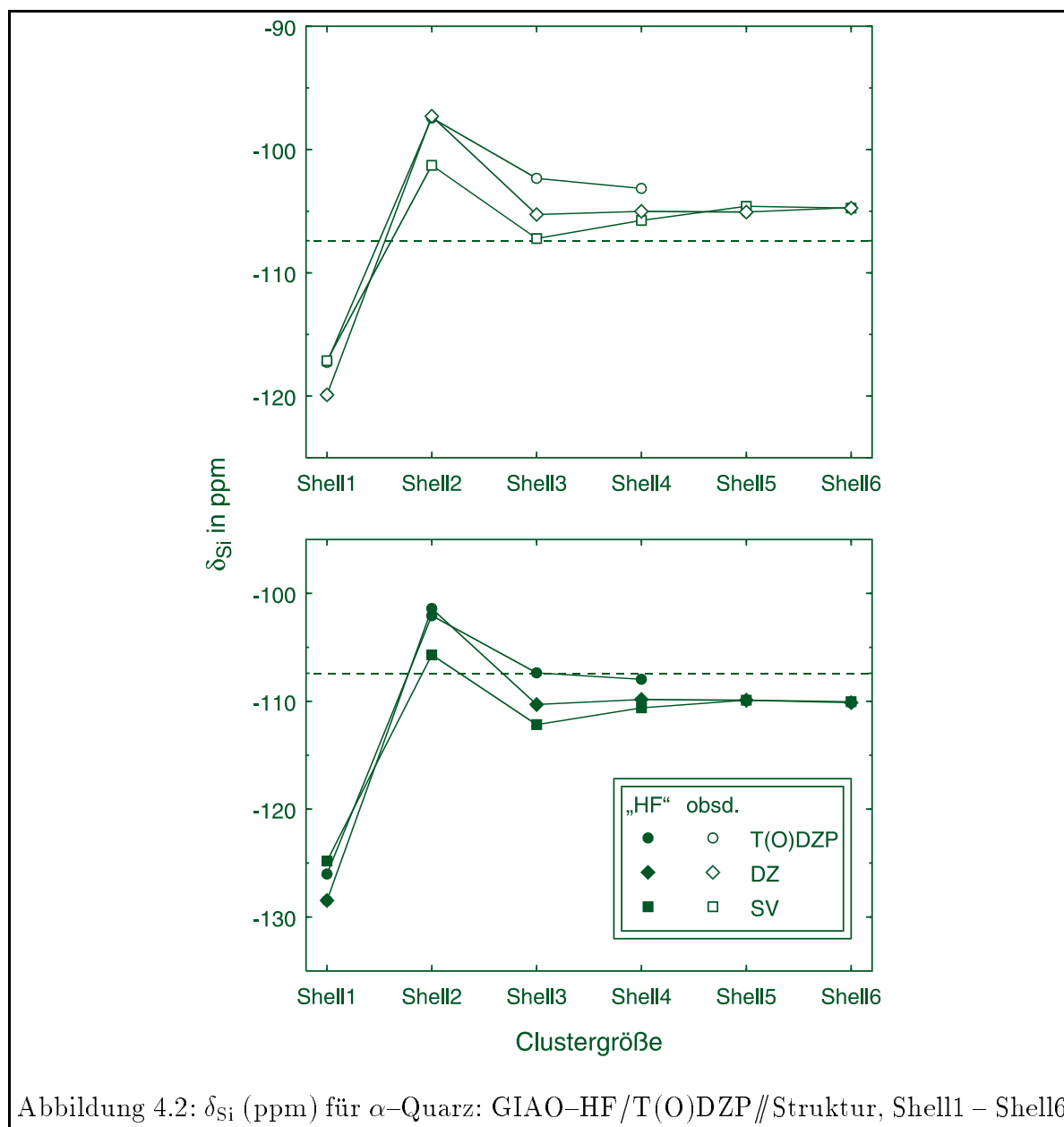


Tabelle 4.1: Atomanzahl, Anzahl der Basisfunktionen und CPU-Zeiten (min) für Cristobalit: GIAO-HF/T(O)DZP//„HF“, Shell1 bis Shell4

		Shell1	Shell2	Shell3	Shell4
Atomanzahl		9	21	33	69
Basisfunktionen		123	255	495	811
CPU-Zeit (min)	DSCF	19.6	137.0	943.7	3014.1
	SHEILA	35.4	200.8	1097.9	3299.2

4.2 Abhängigkeit von der Struktur

Da die chemische Verschiebung mit einer Änderung der Umgebung erheblich variiert, ist sie bei ein- und demselben Zeolithen davon abhängig, welche Struktur zur Berechnung gewählt wird. Die experimentell ermittelten Strukturen unterscheiden sich von den Strukturen, die durch Gitterenergieminimierung erhalten wurden. Die „HF“-Strukturen besitzen größere Einheitszellen und im allgemeinen größere Si–O–Si–Winkel als die experimentellen Strukturen. Das HF-Potential tendiert dazu, höhere Punktsymmetrie zu ermitteln als bei den experimentellen Strukturen vorhanden ist. Die Qualität der experimentellen Strukturen kann man in etwa an der Verteilung der Bindungslängen abschätzen. Wenn diese sich in einem kleinen Bereich bei etwa 1.60 Å befinden, ist die Struktur exakt bestimmt. größere Bereiche deuten auf Ungenauigkeiten in der Strukturbestimmung hin [103]. Im allgemeinen sind experimentelle Strukturen, die mit Einkristalldiffraktionsmethoden bestimmt wurden, genauer als solche aus Pulverdiffraktionsmessungen.

Es ist also notwendig, einen Vergleich der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen für die unterschiedlichen Strukturen anzustellen. Desweiteren wird die chemische Verschiebung auch mit der semiempirischen Methode (Abschnitt 3.2.1) berechnet.

Dazu wurden Rechnungen an den experimentell bestimmten und den „HF“-Strukturen der Zeolithe ZSM-5 (MFI) [104], ZSM-18 (MEI) [105], Faujasit (FAU) [99], ZSM-12 (MTW) [106], Theta-1 (TON) [107], Ferrierit (FER) [108, 109] und Zeolith- β (BEA) [110] und an α -Quarz [102] durchgeführt. Für diese Festkörper wurden Shell3-Modelle ausgeschnitten. Es wurde der Standardbasissatz T(O)DZP verwendet, sekundärer innerer Standard ist $\text{Si}(\text{OH})_4$.

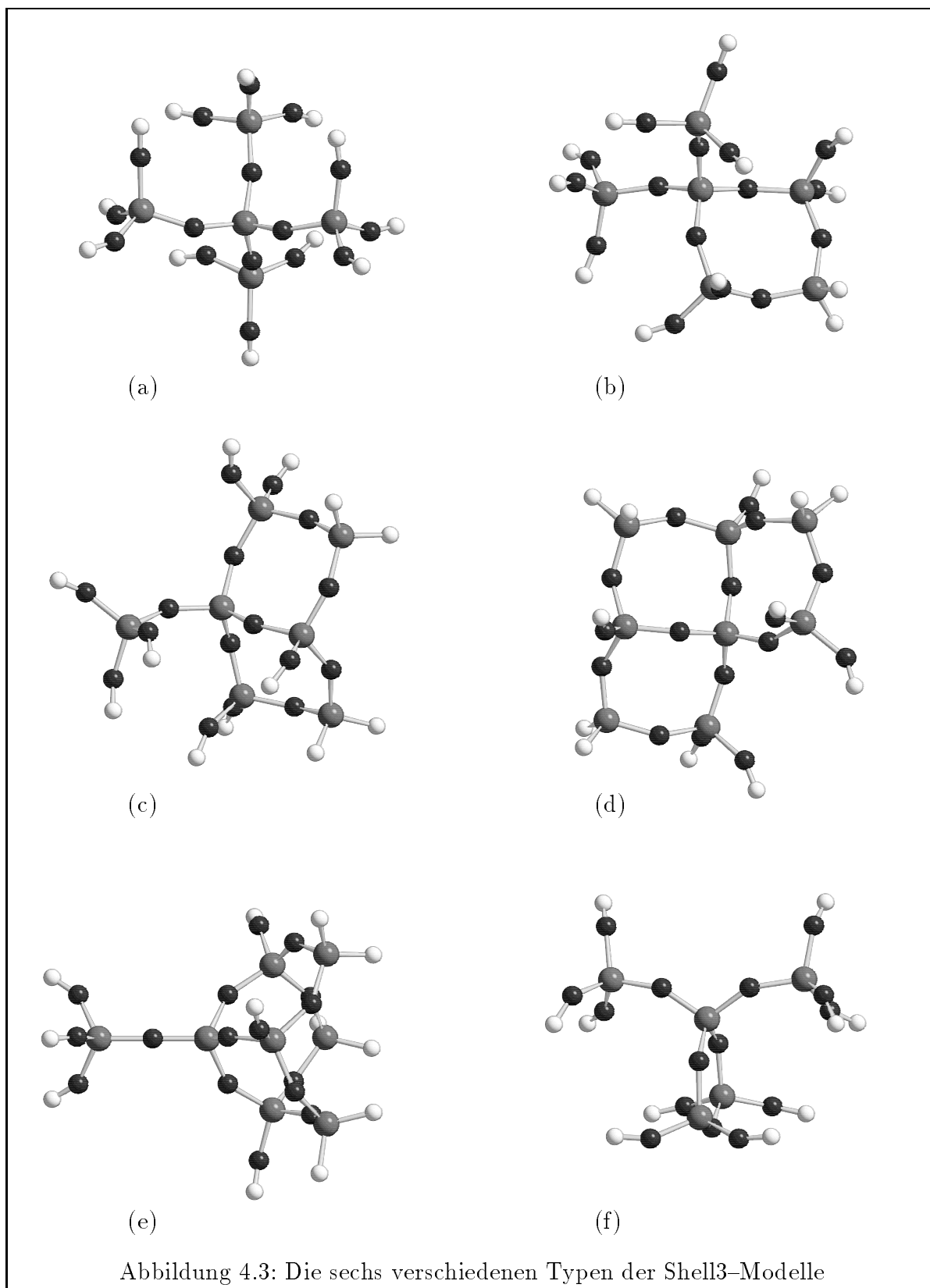
Die Shell3-Modelle haben unterschiedliches Aussehen und weichen zum Teil von der idealen Ringstruktur ab. Die verschiedenen Formen der Shell3-Modelle sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

Zu jedem Zeolithen (außer bei Faujasit und bei der dichten SiO_2 -Modifikation α -Quarz, die nur eine Siliziumposition haben) wird mit den Ergebnissen der GIAO-HF//„HF“-Rechnungen das ^{29}Si -NMR-Spektrum als Strichspektrum simuliert und mit dem (ebenfalls als Strichspektrum dargestellten) experimentellen ^{29}Si -NMR-Spektrum verglichen. An diesem Vergleich kann man sehen, ob die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Si-Positionen richtig wiedergegeben wird und auch optisch die Güte des berechneten Spektrums beurteilen.

Für jeden Zeolithen wurden Korrelationen zwischen dem experimentellen ^{29}Si -NMR-Spektrum und den berechneten chemischen Verschiebungen aufgestellt. Zu jeder Methode (emp.//obsd., GIAO-HF//obsd. und GIAO-HF//„HF“) wurde eine lineare Regression mit der Gleichung

$$\delta_{\text{Si}}(\text{pred.}) = \delta_{\text{Si}}(\text{obsd.}) + \Delta\delta_{\text{Si}} \quad (4.1)$$

durchgeführt. Die Ordinate $\Delta\delta_{\text{Si}}$ wurde so gewählt, daß die mittlere quadratische Abweichung der berechneten chemischen Verschiebungen minimal ist.

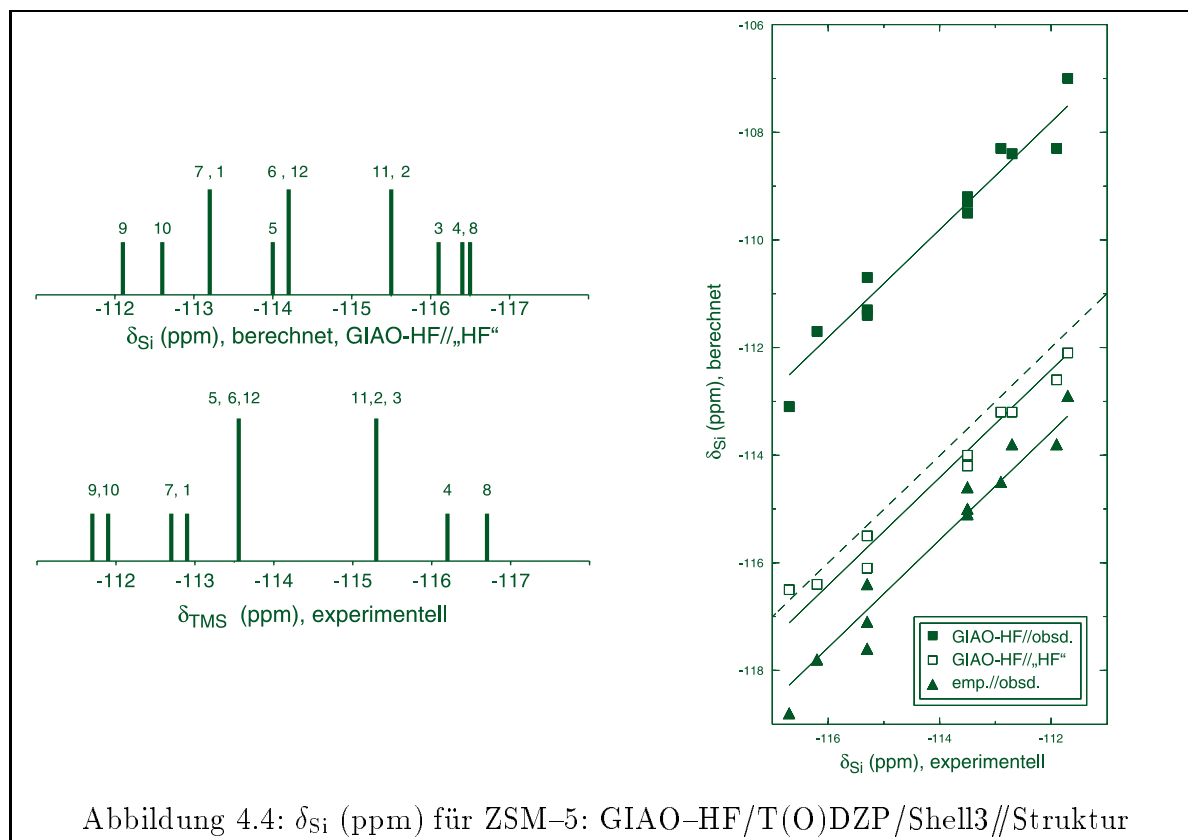


4.2.1 ZSM-5

Es existieren zwei unterschiedliche experimentelle Strukturen für die reine SiO_2 -Modifikation des ZSM-5: eine monokline mit 24 Si-Positionen (Symmetrie $P2_1/n$) und eine orthorhombische mit 12 Si-Positionen (Symmetrie $Pnma$). Die orthorhombische Struktur tritt bei Temperaturen ab 400K auf. Die Strukturparameter dieser Struktur wurden mittels Einkristalldiffraktion und anschließender Verfeinerung erhalten. Die experimentelle Zuordnung der Signale zu den Siliziumpositionen wurde eindeutig mittels 2D-NMR erhalten.

Die Strukturoptimierung mit dem HF-Potential ergibt die höhersymmetrische orthorhombische Modifikation. Für die Rechnungen wird die „HF“-Struktur und die orthorhombische experimentelle Struktur verwendet.

ZSM-5 weist viele Fünferinge in der Struktur auf, aber auch einige Viererringe. Deshalb weichen einige Shell3-Modelle von der idealen Struktur ab. Die Cluster für Si_9 und Si_{10} entsprechen Abbildung 4.3 (b), alle anderen entsprechen dem Modell (a). In Tabelle 9.4 sind die Ergebnisse für die drei verwendeten Methoden GIAO-HF//„HF“, GIAO-HF//obsd. und emp.//obsd. gezeigt. Das mit der GIAO-HF//„HF“-Methode simulierte Spek-



trum (linke Seite von Abbildung 4.4) zeigt, daß diese Methode jedes Signal in der richtigen Reihenfolge wiedergibt. Unterschiede ergeben sich nur durch kleinere oder größere Zwischenräume zwischen zwei Linien, was zu einer veränderten Auflösung des vorhergesagten im Vergleich zum experimentellen Spektrum führt. Zum Beispiel sieht man im experimentellen Spektrum ein Signal bei -115.3 ppm, das eine Schulter bei -115.5 ppm zeigt und zu

den beiden Si-Atomen Si_2 und Si_3 zugeordnet wird. Im simulierten ^{29}Si -NMR-Spektrum spaltet sich dieser Signal in zwei Linien bei -115.5 und -116.1 ppm.

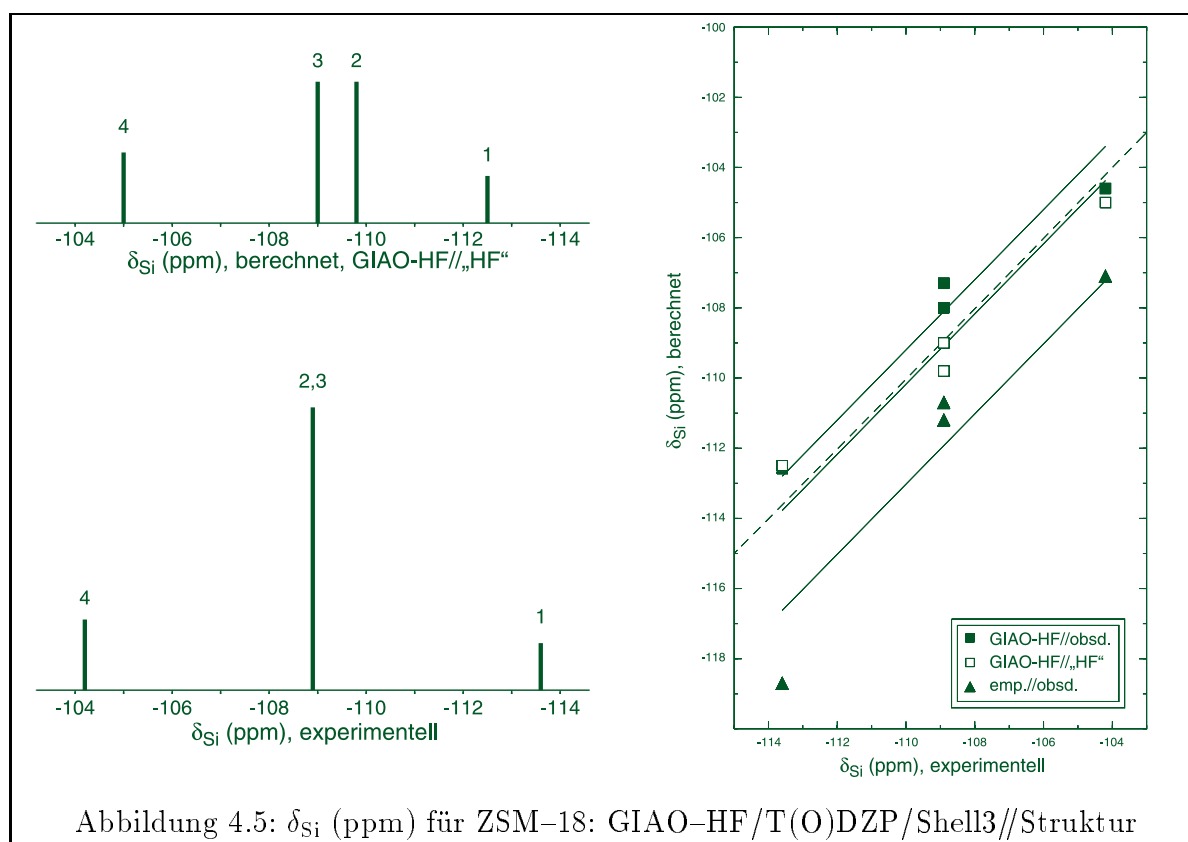
Umgekehrt fallen die beobachteten Linien bei -112.7 und -112.9 ppm zu einer Linie im berechneten Spektrum zusammen.

Die rechte Seite von Abbildung 4.4 zeigt die Korrelation zwischen der ^{29}Si - chemischen Verschiebung, die mittels der drei unterschiedlichen Methoden bestimmt wurde, und den beobachteten chemischen Verschiebungen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Regressionsgeraden, die gestrichelte Linie zeigt den idealen Fall ($\delta_{\text{pred.}} = \delta_{\text{obsd.}}$). Die GIAO-HF//„HF“-Methode gibt das Spektrum mit einer Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}} = -0.42$ ppm, der Korrelationskoeffizient $r = 0.99$. Mit der GIAO-HF//obsd.-Methode ist die Abweichung größer, $\Delta\delta_{\text{Si}} = 4.19$ ppm, $r = 0.98$. Die semiempirische Korrelation ergibt eine Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ von -1.57 ppm mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.98.

4.2.2 ZSM-18

ZSM-18 besitzt vier unterschiedliche Si-Atome. Da die Zeolithstruktur Dreier- und Vierringe aufweist, ergeben sich bereits bei dem Shell3-Modell durch Ringschlüsse Abweichungen vom idealen Clustermodell.

Das Si_1 -Modell entspricht Abbildung 4.3 (e), Si_2 entspricht (c), Si_3 entspricht (d) und das Si_4 -Modell entspricht (f). In Tabelle 9.5 stehen die mit den drei Methoden berechneten chemischen Verschiebungen. Die linke Seite von Abbildung 4.5 zeigt die Simulation



des ^{29}Si -NMR-Spektrums mit den Ergebnissen der GIAO-HF//„HF“-Methode. Wie bei ZSM-5 gibt die ab initio-Berechnungen der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen genau die Zuordnung der Siliziumpositionen zu den einzelnen Signalen des experimentellen Spektrums wieder. Der Unterschied des berechneten zum experimentellen Spektrum ist lediglich eine größere Differenz zwischen kleinster und größter chemischer Verschiebung. Außerdem fallen die Werte für Si_2 und Si_3 im berechneten Spektrum zusammen, während sie im experimentellen Spektrum ca. 1 ppm auseinanderliegen.

Die rechte Seite von Abbildung 4.5 zeigt die Korrelation zwischen den experimentellen Werten und den Ergebnissen der drei Rechenmethoden. Bei der Verwendung der „HF“-Struktur beträgt die Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ von den experimentellen Werten -0.18 ppm, der Korrelationskoeffizient ist 0.99.

Mit der experimentellen Struktur ist die Abweichung etwas größer, sie beträgt 0.8 ppm, der Korrelationskoeffizient ist 0.98. Die Abweichung bei der Methode emp.//obsd. beträgt -3.025 ppm mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.98.

4.2.3 Faujasit

Die Festkörperstruktur des Faujasit weist nur eine Siliziumposition auf, demzufolge gibt es nur ein Shell3-Modell. Der Cluster entspricht Abbildung 4.3 (d).

Tabelle 4.2 zeigt die Ergebnisse für die drei verwendeten Methoden. Der Achsenabschnitt entspricht der Differenz zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert und beträgt jeweils -0.2 ppm, 5.5 ppm und 0.3 ppm für die Methoden GIAO-HF//„HF“, GIAO-HF//obsd. und emp.//obsd.

Tabelle 4.2: δ_{Si} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

corr.// obsd.	GIAO-HF// obsd.	GIAO-HF// „HF“	Literatur [99]
-108.1	-103.9	-108.6	-108.4

4.2.4 ZSM-12

ZSM-12 weist sowohl bei der experimentellen als auch bei der „HF“-Struktur sieben unterschiedliche Siliziumpositionen auf. Die Strukturparameter wurden mittels Pulverdiffraktion und anschließender Verfeinerung erhalten. ZSM-12 ist ein Beispiel für eine weniger akkurat bestimmte experimentelle Struktur. Die experimentellen Bindungslängen umfassen einen Bereich von 1.526 Å bis 1.697 Å [103]. Solche Resultate sind für komplexere Zeolithe nicht unüblich, sie zeigen, daß solche Strukturen durch Pulverbeugungsmethoden unterbestimmt sind.

Die experimentelle Zuordnung der NMR-Signale zu den Siliziumpositionen wurde eindeutig mittels 2D-NMR erhalten.

Die Clustermodelle für die Atome Si_1 und Si_2 entsprechen Abbildung 4.3 (b), alle anderen entsprechen Bild (a) (ideales Shellmodell). Tabelle 9.6 zeigt die Ergebnisse für die drei

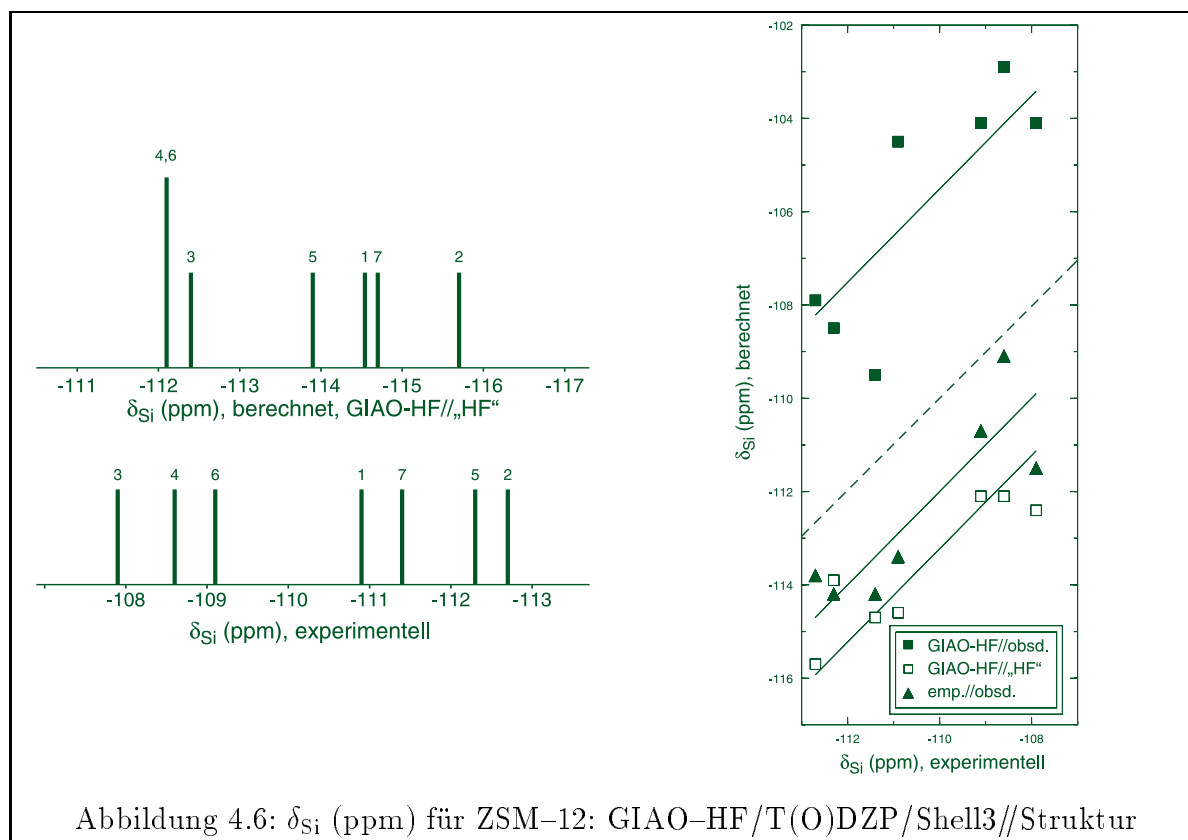


Abbildung 4.6: δ_{Si} (ppm) für ZSM-12: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

verwendeten Methoden GIAO-HF//„HF“, GIAO-HF//obsd. und emp.//obsd. Das mit der „HF“-Struktur simulierte Spektrum und der Vergleich zum experimentellen Spektrum ist in Abbildung 4.6 links zu sehen. Bei diesem Zeolithen stimmen erwartungsgemäß die Rechnungen nicht sehr gut mit dem Experiment überein. Zunächst fällt eine größere Abweichung der berechneten Signale von den experimentellen Signalen auf, d.h. das berechnete Spektrum ist um ca. -3 ppm gegenüber dem experimentellen Spektrum verschoben. Weiterhin stimmt die Reihenfolge der Signale für das berechnete Spektrum nicht mit der des experimentellen Spektrums überein.

Auf der linken Seite der Spektren sieht man eine Dreiergruppe von Signalen, die zu Si_3 , Si_4 und Si_6 gehören. Das berechnete Signal für Si_3 ist zu weit rechts, Si_4 und Si_6 fallen zusammen, stimmen aber in etwa mit den Positionen der Signale im experimentellen Spektrum überein. Auf der rechten Seite erkennt man bei beiden Spektren eine Vierergruppe von Signalen, hier ist Si_5 gegenüber dem experimentellen Spektrum zu weit links, Si_1 , Si_7 und Si_2 stimmen in ihrer Lage mit dem experimentellen Signalen überein. Die rechte Seite von Bild 4.6 zeigt die Korrelation zwischen der ^{29}Si -chemischen Verschiebung, die mittels der drei unterschiedlichen Methoden bestimmt wurde, und den beobachteten chemischen Verschiebungen. Man erkennt hier, daß sowohl die quantenchemischen Rechnungen als auch die semiempirische Korrelation nicht die experimentell gefundene Zuordnung wiedergeben. Gründe hierfür sind zum einen in Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der experimentellen Struktur zu sehen [103, 106], zum anderen erkennt man hier auch die Grenzen der quantenchemischen Berechnungsmethode. Die experimentellen Signale liegen dicht beiein-

ander, die kleinste Differenz ist 0.5 ppm. Der Fehler der quantenchemischen Rechnungen übersteigt diese geringen Differenzen.

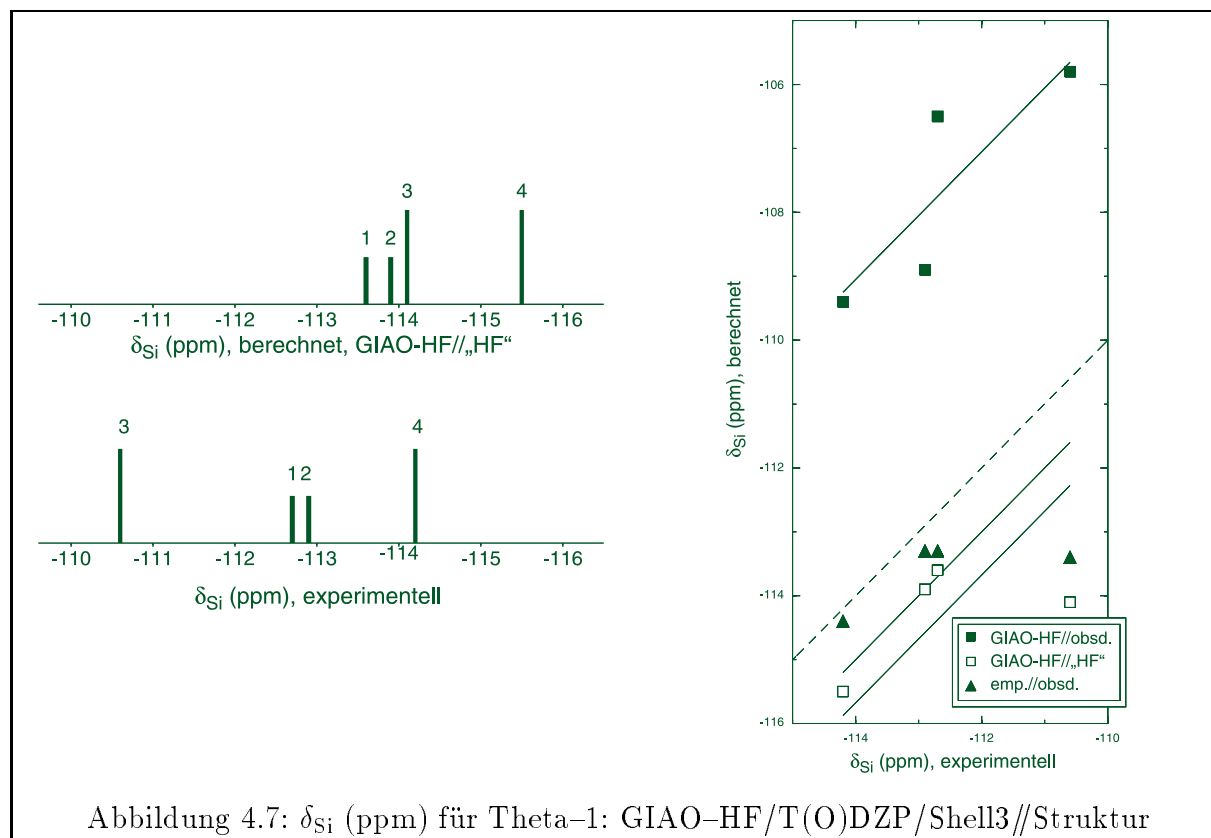
Die Abweichung der chemischen Verschiebungen mit der GIAO-HF//„HF“-Methode ist -3.2 ppm, das war auch beim simulierten Spektrum zu sehen. Der Korrelationskoeffizient r beträgt 0.89. Die chemischen Verschiebungen der GIAO-HF//obsd.-Methode weichen ähnlich stark vom Experiment ab wie bei den vorher besprochenen Zeolithen, die Abweichung beträgt 4.5 ppm, der Korrelationskoeffizient beträgt 0.83. Bei der semiempirischen Korrelation ist die Abweichung -2 ppm, der Korrelationskoeffizient ist 0.85.

Die Qualität der „HF“-Struktur ist gegenüber der beobachteten Struktur größer, jedoch bleibt sie hinter der Güte der Struktur von ZSM-5 zurück.

4.2.5 Theta-1

Bei Theta-1 weisen die „HF“- und die experimentelle Struktur vier unterscheidbare Siliziumpositionen in der Einheitszelle auf. Die experimentelle Struktur wurde mittels Pulverdiffraktion und anschließender Verfeinerung ermittelt. Die experimentelle Zuordnung der Signale zu den Siliziumpositionen wurde eindeutig mittels 2D-NMR erhalten.

Es gibt in der Struktur keine Viererringe, die kleinsten Ringe sind Fünferinge. Deshalb entsprechen die Shell3-Modelle für alle vier Si-Positionen der idealen Shellstruktur wie in Abbildung 4.3 (a). in Tabelle 9.7 sind die Ergebnisse der Verschiebungsberechnung für diesen Zeolithen zu sehen. Das simulierte ^{29}Si -NMR-Spektrum (Abbildung 4.7 links)



zeigt, daß die Zuordnung der Signale zu den Si-Positionen für Si_3 im berechneten Spek-

trum falsch ist. Die Signale von Si_1 , Si_2 und Si_4 liegen zwar um ca. -1.5 ppm verschoben, aber werden in der richtigen Reihenfolge wiedergegeben.

Die Korrelation zwischen den drei Berechnungen und dem Experiment zeigt die rechte Seite von Abbildung 4.7. Mit der Emp.//obsd.- und mit der GIAO-HF//„HF“-Methode stimmt die Zuordnung nicht mit dem Experiment überein, mit der GIAO-HF//obsd.-Methode ist die Zuordnung dem Experiment entsprechend.

Die mittlere Abweichung der berechneten chemischen Verschiebung von der experimentellen ist mit der „HF“-Struktur -1.68 ppm, $r = 0.57$. Mit der experimentellen Struktur liegt die Abweichung bei 4.95 ppm, $r = 0.86$. Mit der semiempirischen Methode weichen die Verschiebungen um -0.98 ppm ab, bei einem Korrelationskoeffizienten von 0.65.

In diesem Fall gibt also die GIAO-HF//obsd.-Methode das experimentelle Spektrum besser wieder als die GIAO-HF//„HF“-Methode.

4.2.6 Zeolith- β

Die reine SiO_2 -Struktur von Zeolith- β wurde mit einer Kombination von Methoden untersucht: Elektronenmikroskopie, Elektronendiffraktion und Röntgendiffraktion [110]. Sie hat eine hohe Fehlstellendichte und setzt sich aus zwei Gerüsten zusammen, Polymorph A und B, die beide neun Si-Positionen in der asymmetrischen Einheit aufweisen. Polymorph A besitzt eine tetragonale Einheitszelle (Symmetrie $P4_122$), Polymorph B ist monoklin ($C2/c$). Polymorph A und B unterscheiden sich durch die Anordnung aufeinanderfolgender Schichten. Jedoch ist die Nahordnung und die Konnektivität der Si-Positionen die gleiche. Für die Berechnungen der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen wurde Polymorph A gewählt. Zeolith- β weist eine hohe Dichte von Fehlern im Gitter auf. Dies kompliziert die Interpretation der Diffraktionsdaten.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum [22] von Zeolith- β wurden in Übereinstimmung mit der Strukturanalyse neun Signale aufgelöst. Es gibt jedoch keine experimentelle Zuordnung der ^{29}Si -NMR-Signale zu den Si-Positionen.

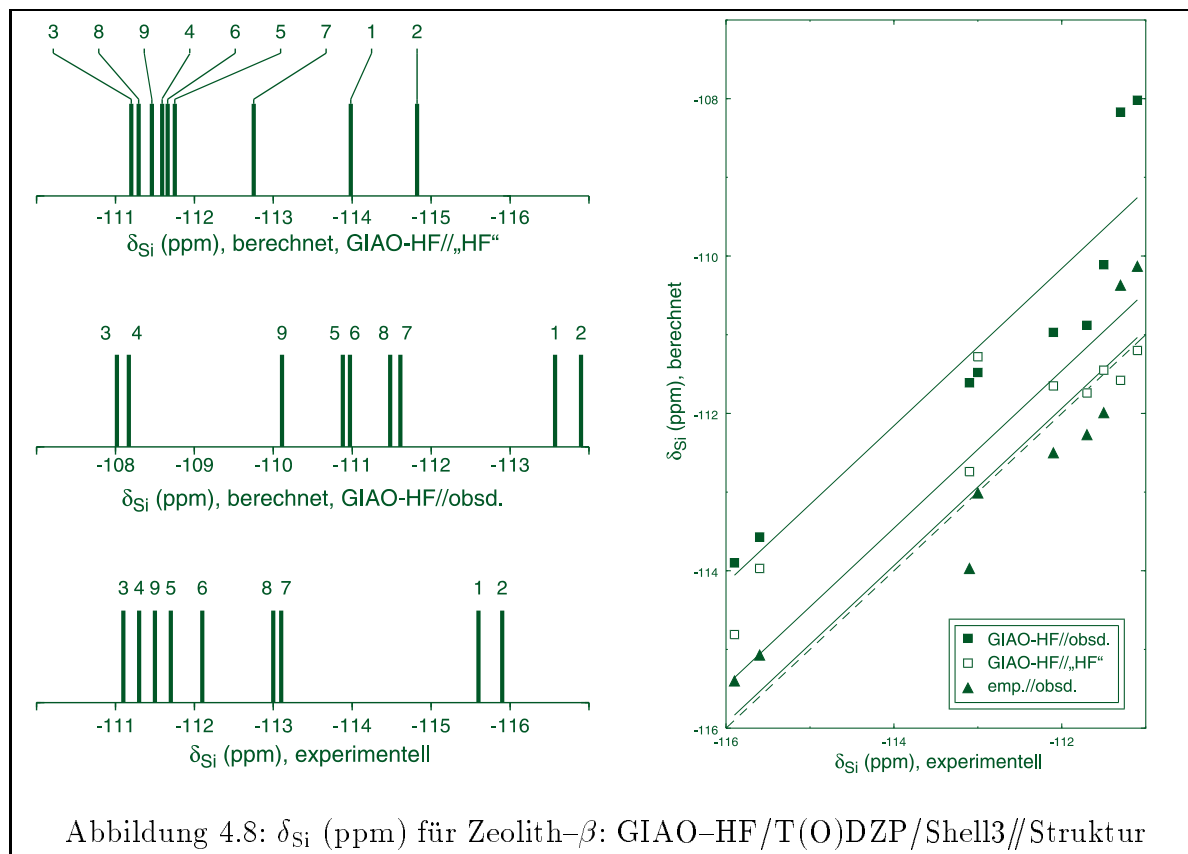
VALERIO et al. untersuchten das ^{29}Si -NMR-Spektrum von Zeolith- β mit der SOS-DFPT-Methode [72]. Sie verwendeten Clustermodelle der Größe Shell1 bis Shell1.5. Die Zuordnung der Signale zu den Si-Positionen wurde dort mit einer direkten Beziehung zwischen den Si-O-Si-Winkeln und der chemischen Verschiebung aufgestellt. Diese berechneten chemischen Verschiebungen weichen um etwa. 1 ppm von den experimentellen Daten ab. Bei der in dieser Arbeit aufgestellten Zuordnung der Si-Positionen wurde die lineare Beziehung zwischen dem Hybridisierungsgrad ρ und der chemischen Verschiebung (Gleichung 3.2) vorgenommen (siehe Tabelle 9.8). Die gefundene Zuordnung unterscheidet sich leicht von der in [93].

Es wurde in dieser Arbeit bereits für andere Zeolithe gezeigt, daß die semiempirische Methode keine Gewißheit über die Zuordnung geben kann, jedoch soll sie Ausgangspunkt der Zuordnung der berechneten chemischen Verschiebungen sein.

Die „HF“-Struktur besitzt wie die experimentelle Struktur neun Siliziumpositionen. Die Shell3-Modelle für Si_7 , Si_8 und Si_9 entsprechen Abbildung 4.3 (a), Si_1 und Si_2 entsprechen Bild (b) und Si_3 bis Si_6 entsprechen Bild (c). Tabelle 9.8 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen mit den drei Methoden. Es ist zu erkennen, daß mit der experimentellen

Struktur die empirische Zuordnung bestätigt wird. Mit der „HF“-Struktur ergibt sich jedoch eine abweichende Zuordnung. Die linke Seite von Abbildung 4.2.6 zeigt den Vergleich des experimentellen Spektrums mit den simulierten ^{29}Si -NMR-Spektren der „HF“- und der beobachteten Struktur. Die simulierten Spektren unterscheiden sich im Aussehen vom experimentellen Spektrum. Für die experimentelle Struktur ist die Differenz zwischen kleinstem und größtem Wert größer als im experimentellen Spektrum, die Zuordnung der Signale stimmt jedoch mit der gefundenen überein. Mit der „HF“-Struktur ergibt sich eine andere Zuordnung als die gefundene.

Auf der rechten Seite von Abbildung 4.2.6 ist die Korrelation zwischen den experimentel-



len Werten und den Ergebnissen der drei Rechenmethoden zu sehen. Bei der Verwendung der „HF“-Struktur beträgt die Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ von den experimentellen Werten -0.35 ppm, der Korrelationskoeffizient $r = 0.93$. Mit der experimentellen Struktur beträgt die Abweichung 1.84 ppm, $r = 0.92$. Mit der semiempirischen Methode ist $\Delta\delta_{\text{Si}} = 0.07$ ppm und $r = 0.93$.

Man kann mit den Rechnungen also keine eindeutige Bestätigung der Zuordnung finden, sie kann für 2D-NMR-Experimente als Grundlage und Überprüfung dienen.

4.2.7 Ferrierit

Die Struktur des Ferrierit ist mehrfach experimentell untersucht worden. In diesem Abschnitt werden die experimentellen Strukturen von MORRIS et al.[108] und von LEWIS

et al. [109] sowie die „HF“-Struktur verglichen. Die MORRIS- und die LEWIS-Struktur besitzen die Raumgruppe $Pn\bar{m}$ und fünf unterscheidbare Siliziumpositionen. MORRIS et al. verwendeten eine Pulverprobe für die Messungen, LEWIS et al. wendeten jedoch die genauere Einkristalldiffraktionsmethode an. Im Abschnitt 6.1 wird noch einmal genauer auf die Unterschiede dieser Strukturen eingegangen.

Bei der „HF“-Struktur wird eine höhere Symmetrie gefunden (Imm), die Anzahl der Siliziumpositionen verringert sich auf vier. Das dritte und vierte Siliziumatom fallen hier zusammen.

Die Shell3-Modelle aller Positionen entsprechen der idealen Shellstruktur in Abbildung 4.3 (a). Tabelle 9.9 zeigt die Ergebnisse für die verwendeten Methoden und die unterschiedlichen Strukturen GIAO-HF//„HF“, GIAO-HF//MORRIS, GIAO-HF//LEWIS und emp.//obsd. Die Zuordnung des Wertes für Si_3 der „HF“-Struktur kann sowohl zu Si_3 als auch zu Si_4 der experimentellen Werte erfolgen. Man sieht, daß der Wert für Si_3 mit GIAO-HF//„HF“ in etwa dem Mittelwert von Si_3 und Si_4 der experimentellen Verschiebungen entspricht (-114.3 ppm).

Das Spektrum in Abbildung 4.2.7 wurde hier nicht mit der „HF“-Struktur simuliert sondern mit den experimentellen Strukturen. Der Unterschied in der Qualität der beiden experimentellen Strukturen zeigt sich hier deutlich in der Güte des simulierten Spektrums. Die experimentelle MORRIS-Struktur gibt alle Signale in der richtigen Reihenfolge wieder. Jedoch ist die Lage der Signale sehr verschieden von der des experimentellen Spektrums. Mit der LEWIS-Struktur wird ebenso die Zuordnung der Signale richtig wiedergegeben. Zusätzlich werden auch die beiden Signalgruppen richtig abgebildet. Das berechnete Spektrum gibt mit dieser Struktur bis auf eine systematische Verschiebung um ca. 4 ppm sehr genau das Experiment wieder.

Die rechte Seite von Abbildung 4.2.7 zeigt die Korrelation zwischen der ^{29}Si -chemischen Verschiebung, die mittels der drei unterschiedlichen Methoden und mit den verschiedenen Strukturen bestimmt wurde, und den beobachteten chemischen Verschiebungen. Bei der „HF“-Struktur wurden für die Korrelation nur die Werte der nichtentarteten Si-Positionen verwendet. Die Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ von den experimentellen Werten beträgt dafür -0.77 ppm, der Korrelationskoeffizient r ist 0.997

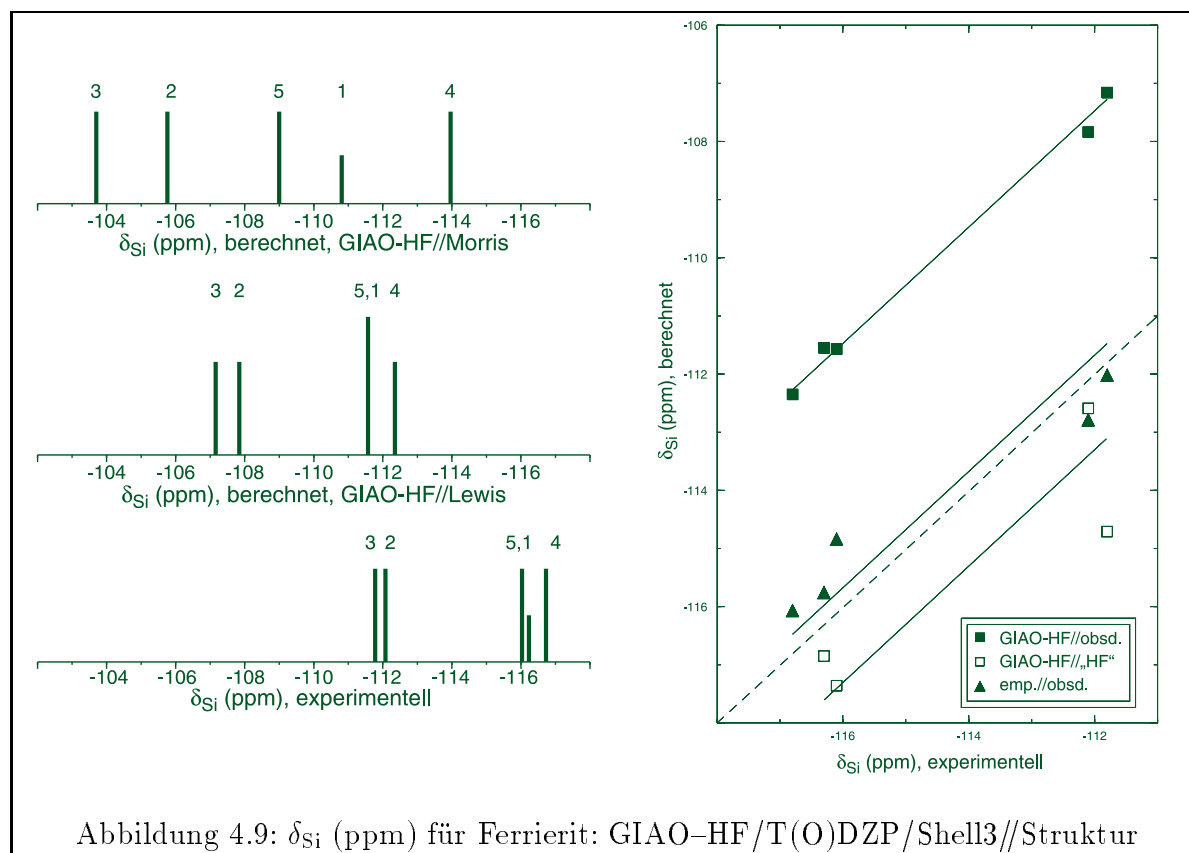
Mit der LEWIS-Struktur ist die Abweichung größer, sie beträgt 4.526 ppm, der Korrelationskoeffizient ist 0.997. Mit der MORRIS-Struktur ist $\Delta\delta_{\text{Si}} = 5.94$ ppm, der Korrelationskoeffizient ist kleiner als für die LEWIS-Struktur, er beträgt 0.928. Die Abweichung bei der Methode emp.//obsd. (LEWIS-Struktur) beträgt -0.32 ppm mit einem Korrelationskoeffizienten r von 0.979.

Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich die Bedeutung der Gitterstruktur für die Genauigkeit des berechneten ^{29}Si -NMR-Spektrums.

4.2.8 α -Quarz

Die Festkörperstruktur des α -Quarz weist nur eine Siliziumposition auf, demzufolge gibt es nur ein Shell3-Modell. Der Cluster entspricht Abbildung 4.3 (a).

Tabelle 4.3 zeigt die Ergebnisse für die drei verwendeten Methoden. Der Achsenabschnitt entspricht der Differenz zwischen dem berechneten und dem beobachteten Wert und beträgt -0.0 ppm, 4.9 ppm und -0.7 ppm für die Methoden GIAO-HF//„HF“, GIAO-

Tabelle 4.3: δ_{Si} (ppm) für α -Quarz: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

corr.// obsd.	GIAO-HF// obsd.	GIAO-HF// „HF“	Literatur [111]
-108.1	-102.3	-107.4	-107.4

HF//obsd. und emp./obsd.

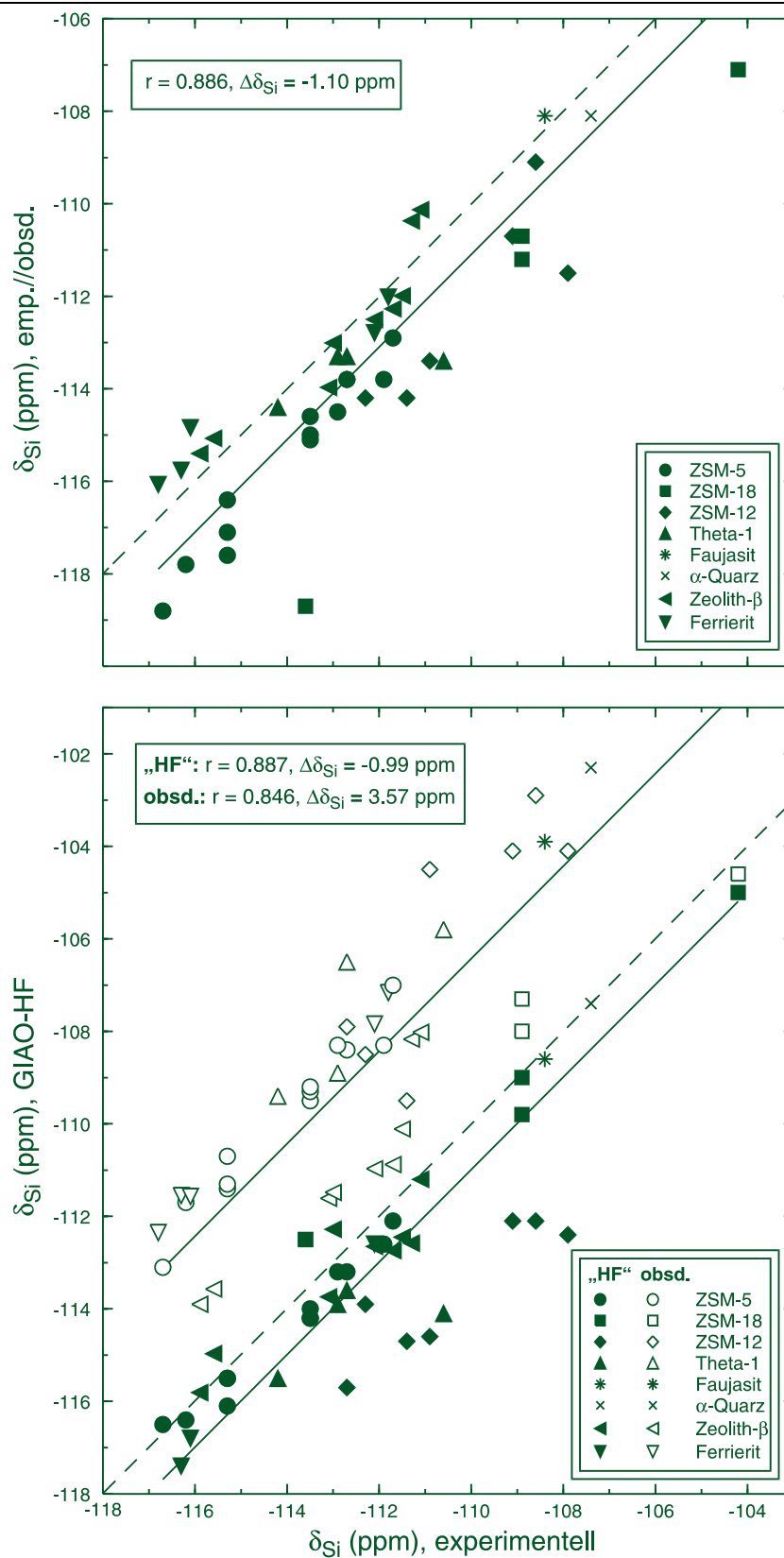
Zusammenfassend zeigt die Abbildung 4.10 die Korrelation zwischen den experimentellen Werten und den Ergebnissen der drei Rechenmethoden für alle untersuchten Zeolithe. Mit der emp./obsd.-Methode beträgt die Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ von den experimentellen Werten -1.10 ppm, der Korrelationskoeffizient $r = 0.89$. Bei der Verwendung der GIAO-HF-Methode mit der „HF“-Struktur beträgt die Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ von den experimentellen Werten -0.99 ppm, der Korrelationskoeffizient ist 0.89.

Mit der experimentellen Struktur ist die Abweichung größer, sie beträgt 3.57 ppm, der Korrelationskoeffizient ist ebenfalls 0.85. Bei der Betrachtung der Korrelationskoeffizienten für die einzelnen Zeolithe ist zu erkennen, daß mit Ausnahme von Theta-1 der Koeffizient für die GIAO-HF//„HF“-Methode größer ist als für die GIAO-HF//obsd.-Methode. Der Koeffizient für die emp./obsd.-Methode ist meistens in etwa so groß wie der für die GIAO-HF//obsd.-Methode.

Die Werte für $\Delta\delta_{\text{Si}}$ sind ebenfalls bei allen Zeolithen für die GIAO-HF//„HF“-Methode

kleiner als für die GIAO-HF//obsd.-Methode, d.h. die Ergebnisse der GIAO-HF//„HF“-Methode liegen näher am Experiment. Die $\Delta\delta_{\text{Si}}$ -Werte für die emp.//obsd.-Methode liegen zwischen den beiden GIAO-HF-Methoden. Daraus lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Die GIAO-HF//„HF“-Methode gibt bei allen Zeolithen das experimentelle Spektrum mit der geringsten Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ wieder. Ein Grund hierfür ist sicher die gute Genauigkeit der „HF“-Strukturen. Eine andere Ursache ist die Verwendung der HF-optimierten Struktur der Orthokieselsäure als innerer Sekundärstandard sowohl für die „HF“- als auch für die beobachteten Strukturen. Der systematische Fehler in Bindungslängen und -winkeln wird so für die „HF“-Strukturen weitgehend eliminiert, für die experimentellen Strukturen jedoch nicht.
- Für die experimentellen Strukturen ließe sich die Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ verringern, wenn man α -Quarz als inneren Standard verwendete. Die berechnete chemische Verschiebung mit der GIAO-HF/Shell3//obsd.-Methode weicht für α -Quarz um 5.1 ppm von der experimentellen Verschiebung ab, (siehe Tabelle 4.3) dies ist der Betrag, um den sich alle mit experimentellen Strukturen berechneten Verschiebungen systematisch verschieben würden. Die resultierende Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ ergibt sich zu -1.5 ppm. Für die „HF“-Strukturen könnte α -Quarz als innerer Standard nicht zu einer Änderung der Ergebnisse führen, da die berechnete chemische Verschiebung für α -Quarz hier genau dem experimentellen Wert entspricht. α -Quarz wäre als sekundärer innerer Standard geeignet.
- Die Zuordnung der Signale zu den Siliziumpositionen ist bei den meisten Zeolithen richtig, einige wenige Signale liegen nicht an der richtigen Stelle im Spektrum. Wenn die Zuordnung mit der GIAO-HF-Methode nicht richtig ist, stimmt auch die Zuordnung mit der semiempirischen Methode nicht.
- Die GIAO-HF//„HF“-Methode ist alles in allem die genaueste Methode für die Berechnung von ^{29}Si -NMR-Spektren in Zeolithen.

Abbildung 4.10: δ_{Si} (ppm) für alle Zeolithe: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

4.3 „Einbettung“

Die Berechnung der ^{29}Si -chemischen Verschiebungen mit Modellen der Größe Shell3 zeigt recht zufriedenstellende Ergebnisse. Es soll jedoch versucht werden, diese Ergebnisse noch zu verbessern, indem man größere Modelle benutzt.

Bei Clustermodellen, die größer sind als Shell3-Modelle, werden die Rechnungen sehr aufwendig und lang, wenn man den Basissatz T(O)DZP beibehalten will. Mit einem kleineren Basissatz macht man jedoch einen größeren Fehler als man mit der Clustergröße ausgleichen kann.

Eine Abhilfe bietet das „Embedding“. „Embedding“ meint hier, daß Modelle der Clustergröße Shell5 und Shell3 mit einem DZ-Basissatz berechnet werden. Der Wert für das Shell3-Modell wird von dem des Shell5-Modells subtrahiert und danach der Wert des Shell3-Modells mit T(O)DZP-Basis addiert (Siehe Gleichung 4.2). Die chemische Verschiebung $\delta_{\text{Sh5}}^{\text{embed}}$ wird dann nach Gleichung 4.3 berechnet.

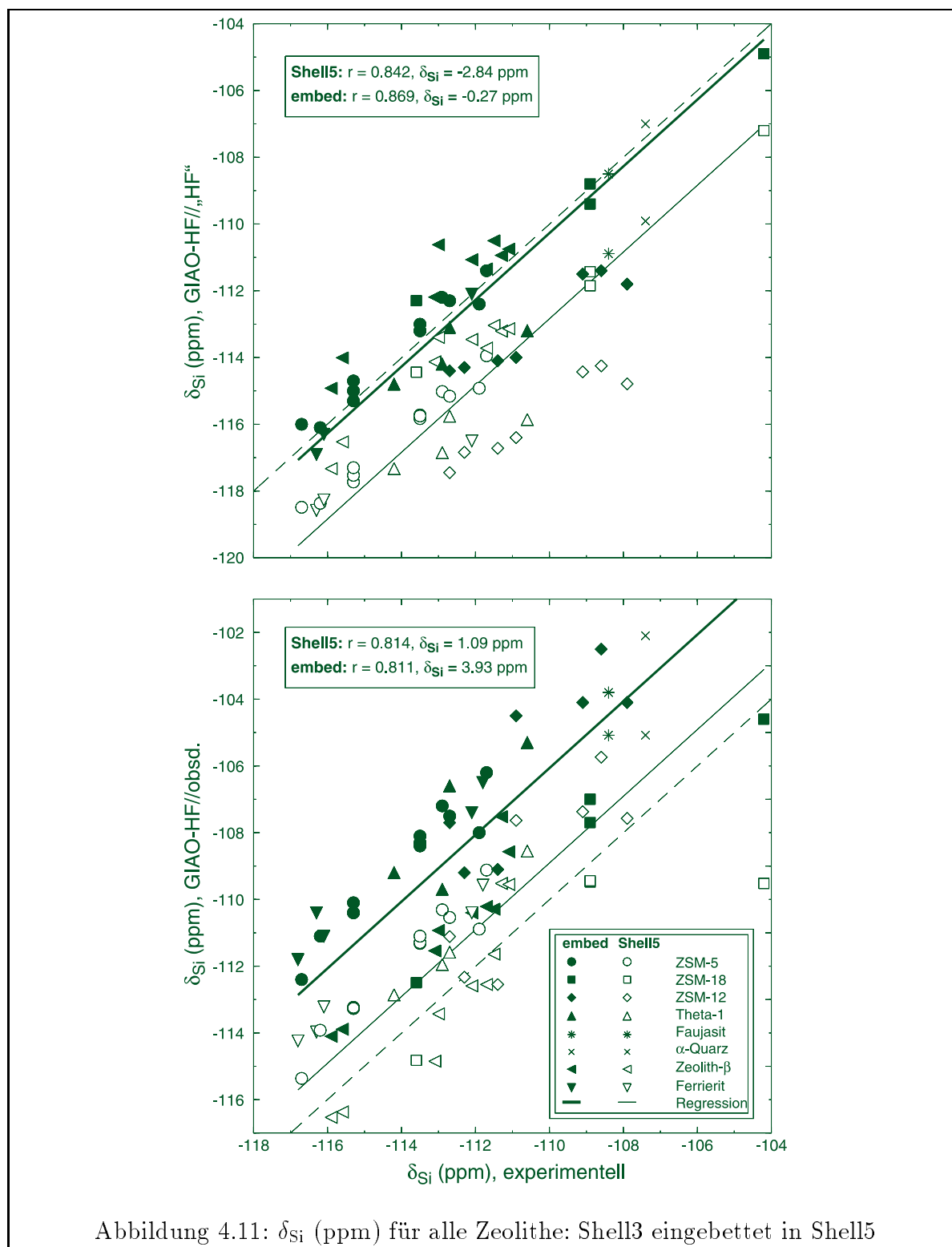
$$\sigma_{\text{Sh5}}^{\text{embed}} = \sigma_{\text{Sh5}}^{\text{DZ}} - \sigma_{\text{Sh3}}^{\text{DZ}} + \sigma_{\text{Sh3}}^{\text{T(O)DZP}} \quad (4.2)$$

$$\delta_{\text{Sh5}}^{\text{embed}} = \sigma_{\text{Q}^0}^{\text{T(O)DZP}} + \delta_{\text{Q}^0}^{\text{TMS}} - \sigma_{\text{Sh5}}^{\text{embed}} \quad (4.3)$$

In Tabelle 9.10 und in Abbildung 4.11 sind für die „HF“- und die beobachtete Struktur die Ergebnisse der Einbettungs-Rechnungen den Werten für die uneingebetteten Shell5-Modelle mit der DZ-Basis gegenübergestellt (Referenz: $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\sigma_{\text{TMS}}^{\text{DZ}} = 464.52$ ppm). Durch einen Vergleich dieser Zahlen und einem Vergleich mit den Ergebnissen der Shell3-Modelle kann man den Einfluß der Modellgröße und den Einfluß des Basissatzes ermitteln. Allgemein gilt, daß die chemischen Verschiebungen mit der GIAO-HF/Shell5/DZ-Methode niedriger sind als mit der GIAO-HF/Shell3/T(O)DZP-Methode. Mit der Einbettungsmethode erhöhen sich die chemischen Verschiebungen gegenüber der GIAO-HF/Shell3/T(O)DZP-Methode. Diese Verschiebung ist systematisch, die Lage der Signale zueinander bleibt die gleiche.

Mit der GIAO-HF/Shell5/DZ-Methode beträgt $\Delta\delta_{\text{Si}}$ für die „HF“-Strukturen -2.84 ppm, das heißt die Abweichung erhöht sich gegenüber der Shell3-Struktur um 1.85 ppm. Die erhöhte Modellgröße kann die kleinere Basis nicht ausgleichen. Für die experimentellen Strukturen beträgt $\Delta\delta_{\text{Si}} = 1.09$ ppm, das sind 2.48 ppm weniger als für die Shell3-Modelle. Mit der Einbettungsmethode beträgt $\Delta\delta_{\text{Si}}$ für die „HF“-Strukturen -0.27 ppm, das sind 0.72 ppm weniger als mit der GIAO-HF/Shell3/T(O)DZP-Methode. Für die beobachteten Strukturen beträgt $\Delta\delta_{\text{Si}} = 3.93$ ppm, 0.36 ppm mehr als mit der GIAO-HF/Shell3/T(O)DZP-Methode. Die Korrelationskoeffizienten für alle Rechnungen unterscheiden sich nicht signifikant voneinander und liegen in einem Bereich von 0.81 bis 0.89. Die magnetische Abschirmung der Referenzsubstanz ist für die beiden betrachteten Basissätze fast gleich, das heißt, sie hat keinen Einfluß auf dieses Ergebnis.

Die Vergrößerung des Modells hat auf die chemische Verschiebung weniger Einfluß als die Erniedrigung des Basissatzes, wie auch schon im Abschnitt 4.1 gezeigt wurde. Durch das Einbettungsverfahren kann für die „HF“-Struktur eine geringe Verbesserung (0.72 ppm) der berechneten Werte erreicht werden. Für die beobachtete Struktur ergibt sich jedoch mit dem Einbettungsverfahren eine Verschlechterung des Ergebnisses um 0.36 ppm.



Durch die Verwendung von α -Quarz als Referenz liegt für die GIAO-HF/Shell5/DZ//„HF“-Methode die Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ bei -0.34 ppm, für die GIAO-HF/Shell5/DZ//obsd.-Methode bei -1.2 ppm, was für beide Strukturen eine Verbesserung des Ergebnisses bedeutet.

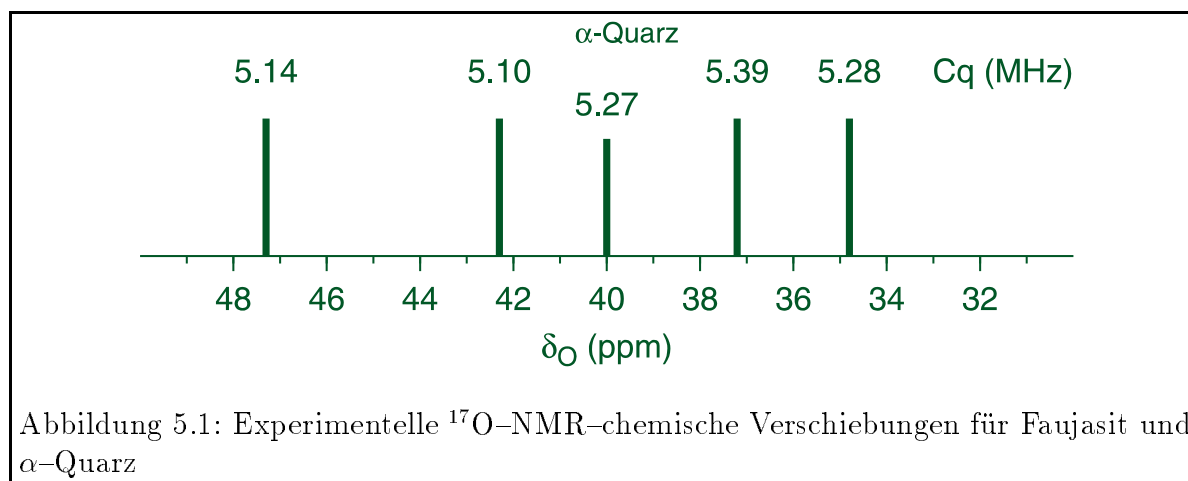
Für die Einbettungsmethode erhöht sich die Abweichung $\Delta\delta_{\text{Si}}$ für beide Strukturen geringfügig.

Die Einbettungsmethode zeigt, daß es für die Berechnung ^{29}Si -NMR-Verschiebungen eher auf eine gut gewählte Basis und auf die Referenzsubstanz ankommt als auf ein größeres Clustermodell.

5 Systematische Untersuchung von ^{17}O -NMR-chemischen Verschiebungen und Quadrupolkopplungskonstanten

Motivation für die ab initio-Untersuchung von ^{17}O -NMR chemischen Verschiebungen waren die Messungen des DOR-NMR-Spektrums und der Quadrupolkopplungskonstanten C_Q an der reinen SiO_2 -Form des Faujasit [91] und des α -Quarz [90]. Zuordnungen von ^{17}O -NMR-Signalen wurden bisher durch eine semiempirische Korrelation zwischen C_Q und dem Asymmetrieparameter η und den Si-O-Si-Bindungswinkeln vorgenommen, welche entweder auf quantenchemischen Rechnungen [112] oder auf dem TOWNES-DAILEY-Modell [28] beruhen. Diese Korrelationen führen zu Beziehungen, bei welchen C_Q mit einer Vergrößerung des Si-O-Si-Winkels ansteigt und η kleiner wird. Jedoch sind diese Korrelationen mit der begrenzten Anzahl von Daten in der Literatur nicht quantifizierbar. Weiterhin gibt es verschiedene Berechnungen von Gradienten des elektrischen Feldes (EFG) in unterschiedlichen Molekülen [96, 113, 114]. Für Forsterit (Mg_2SiO_4) wurden periodische Ab initio-DFT-Rechnungen durchgeführt [115], dabei wurden für ^{25}Mg und ^{17}O EFG erhalten, die nicht mehr als 5% von den experimentellen Werten abweichen. KOLLER et al. untersuchten die EFG von ^{27}Al in Zeolith-Clustern [116].

Faujasit besitzt in der Einheitszelle vier verschiedene Sauerstoffpositionen, demzufolge zeigt das ^{17}O -NMR-Spektrum vier Signale, α -Quarz besitzt eine Sauerstoffposition. Bild



5.1 zeigt das experimentelle Spektrum von Faujasit und das ^{17}O -NMR-Signal für α -Quarz. Außerdem sind die experimentellen Quadrupolkopplungskonstanten C_Q angegeben. Für den Faujasit sind zwei Gruppen von Verschiebungen mit je zwei Signalen erkennbar, eine höherverschobene Gruppe zwischen 42 ppm und 48 ppm und eine niedriger verschobene Gruppe zwischen 34 ppm und 38 ppm. Zu der höherverschobenen Gruppe gehören die kleineren C_Q , zu der niedriger verschobenen Gruppe die höheren C_Q . α -Quarz liegt mit der chemischen Verschiebung und mit dem C_Q -Wert zwischen diesen beiden Faujasitgruppen. Die Differenz zwischen kleinster und größter ^{17}O -NMR-chemischer Verschiebung beträgt 12.4 ppm.

Im Unterschied zur ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ist es hier nicht möglich, anhand der experimentellen Daten eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Sauerstoffpositionen vorzunehmen. Aus diesem Grund sollten die ^{17}O -NMR-chemischen Verschiebungen für Faujasit und α -Quarz mit Ab initio-Methoden berechnet und der Versuch einer Zuordnung der Signale unternommen werden. Es sollte untersucht werden, wie die ^{17}O -NMR-chemische Verschiebung von verschiedenen Einflüssen abhängt, um möglichst genau Resultate zu erzielen.

Im folgenden sollen der Einfluß der Clustergröße, der verwendeten Basis, der Rechenmethode der Struktur und der Referenzsubstanz untersucht werden.

α -Quarz wurde ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen, um die relative Lage der α -Quarzsingale zu den Faujasitsignalen zu sehen und festzustellen, ob α -Quarz als sekundärer innerer Standard geeignet ist. Ebenso wurden die Quadrupolkopplungskonstanten berechnet und ihre Eignung zur Zuordnung der Signale untersucht.

5.1 Abhängigkeit von σ_{O} und δ_{O} von der Clustergröße

Es wurden nach dem Schema in Abschnitt 3.2.2 Cluster der Größe Shell1 bis Shell5 ausgeschnitten. Durch die Viererringe in der Faujasitstruktur ergeben sich Ringschlüsse und die Clustermodelle (ab der Modellgröße Shell3) entsprechen nicht der idealen Shellstruktur. Die Shell4-Modelle für Faujasit und α -Quarz sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Die Abhängigkeit der magnetischen Abschirmung σ_{O} und der chemischen Verschiebung δ_{O} von der Clustergröße wurde mit drei Basissätzen untersucht: T(O)DZP, IGLO-II und IGLO-III (für Shellgröße 4 wurde an der vierten Schale (Si) nur mit der IGLO-II-Basis gerechnet). Mit dem Basissatz T(O)DZP wurde die chemische Verschiebung für die Clustergrößen Shell2 bis Shell5 berechnet, mit den anderen beiden Basissätzen für die Cluster Shell1 bis Shell4. Es wurden die „HF“-Strukturen des Faujasit und des α -Quarz verwendet und mit der GIAO-HF-Methode wurden die magnetischen Abschirmungen berechnet (GIAO-HF/Basis//„HF“).

Die Rechnungen wurden auf IBM RS/6000 250-Rechnern durchgeführt. Die Anzahl der kartesischen Basisfunktionen für alle verwendeten Clustergrößen und Basissätze ist in der Tabelle 5.1 zu sehen. An diesen Zahlen kann man die Größen der Basissätze vergleichen. Die T(O)DZP-Basis ist demnach die kleinste Basis, gefolgt von IGLO-II und IGLO-III. Die Anzahl der Basisfunktionen steigt stark mit der Clustergröße. Dies ist auf die steigende Anzahl von Atomen pro Koordinationsschale mit dem Abstand zum Zentralatom zurückzuführen. So befinden sich in der ersten Schale zwei Atome, in der zweiten und dritten Schale jeweils schon sechs, in der vierten und fünften Schale (ideales Shellmodell vorausgesetzt) befinden sich jeweils 18 Atome. Daraus wird deutlich, daß die Modellgröße für die Berechnung sinnvoll gewählt sein sollte, um den Rechenaufwand nicht zu sehr zu erhöhen.

Die berechneten magnetischen Abschirmkonstanten sind in der Tabelle 9.11 aufgelistet. Abbildung 5.3 stellt die Ergebnisse graphisch dar.

Für alle verwendeten Basissätze erkennt man die Abhängigkeit der magnetischen Abschirmung von der gewählten Clustergröße. Am größten ist die Differenz der Abschirmungen

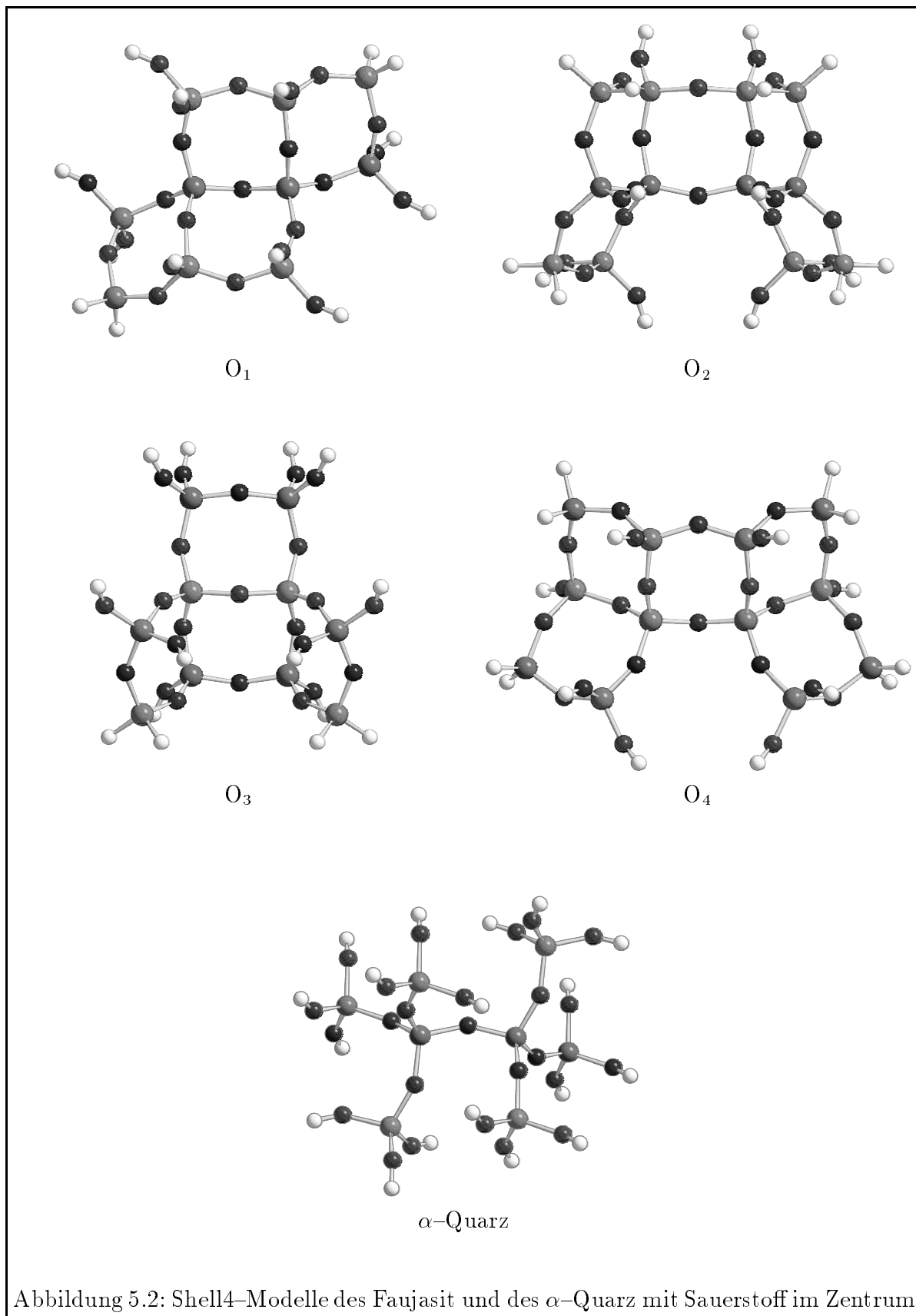


Tabelle 5.1: Anzahl der Basisfunktionen für Faujasit und α -Quarz: GIAO-HF/Basis//„HF“, Shell1-Shell4

	T(O)DZP			IGLO-II			IGLO-III		
	O _{1,3}	O _{2,4}	QUA	O _{1,3}	O _{2,4}	QUA	O _{1,3}	O _{2,4}	QUA
Shell1	96	96	96	128	128	128	183	183	183
Shell2	216	216	216	260	260	260	393	393	393
Shell3	434	424	414	562	552	542	807	792	777
Shell4	760	836	747	940	1044	938	1103	1207	1047
Shell5	1110	1130							

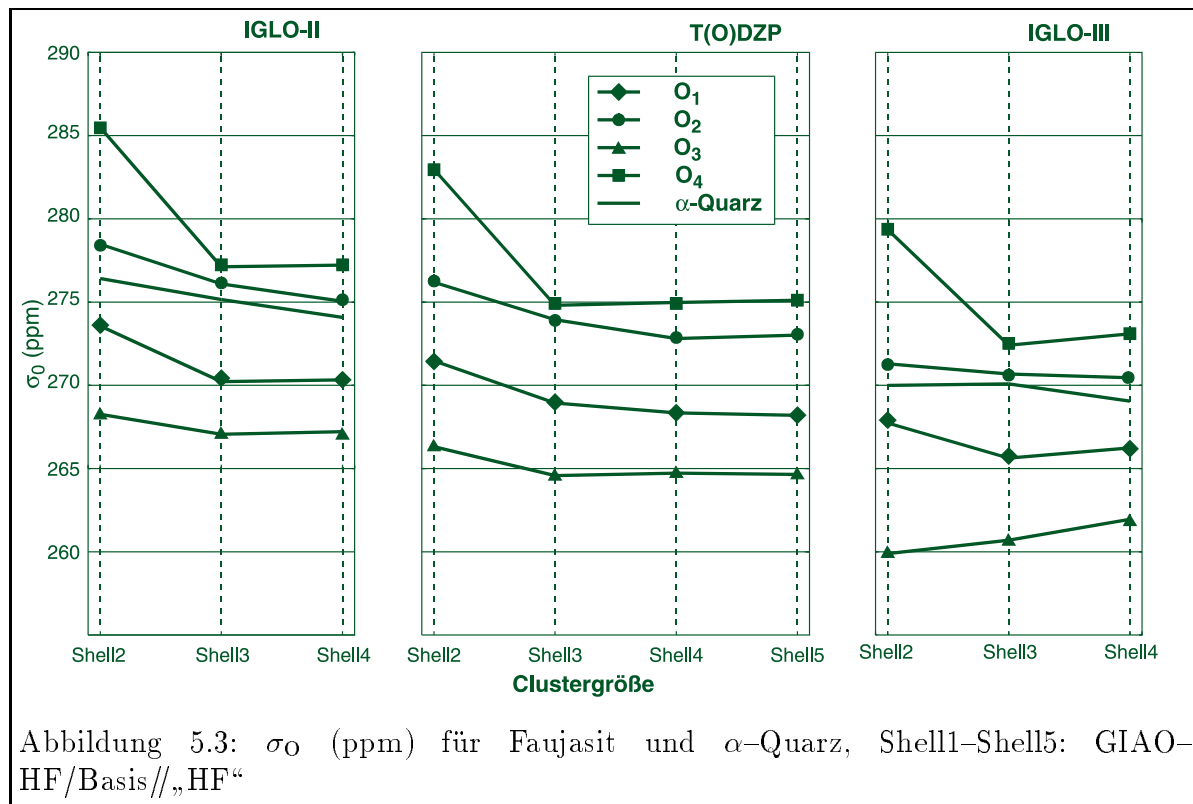


Tabelle 5.2: CPU-Zeiten (min) für Faujasit und α -Quarz: GIAO-HF/Basis//„HF“, Shell1-Shell4

		T(O)DZP Faujasit, O ₂		IGLO-II α -Quarz		IGLO-III α -Quarz	
		Basisfkt.	Zeit (min)	Basisfkt.	Zeit (min)	Basisfkt.	Zeit (min)
Shell1	dscf	96	5.7	128	16.4	183	48.3
	sheila		12.2		22.4		76.5
Shell2	dscf	216	82.3	260	125.3	393	625.2
	sheila		146.1		149.8		783.7
Shell3	dscf	424	718.5	542	1021.6	777	
	sheila		994.7		1137.0		
Shell4	dscf	836	4677.8	938	3680.1	1047	7100.6
	sheila		5228.8		3811.0		8034.7

zwischen Shell1 und Shell2, sie beträgt für alle Sauerstoffatome und für alle Basissätze 25 bis 30 ppm. Zwischen dem Shell2- und dem Shell3-Modell ist die Differenz bereits kleiner, sie beträgt noch maximal 8 ppm (an O₄). Zwischen Shell3 und Shell4 ist die maximale Differenz nur noch 1 ppm. Die Differenz zwischen dem Shell4- und dem Shell5-Modell ist für die T(O)DZP-Basis kleiner als 0.5 ppm. Man sieht also, daß beim Übergang von Shell3 zu Shell4 nur noch kleine Veränderungen auftreten und von Shell4 zu Shell5 die Abschirmungen fast konstant bleiben. Das bedeutet, daß bei Shell4 die Abschirmung konvergiert ist.

Man erkennt anhand der Abbildung auch, daß für alle drei Basissätze und auch für alle Shellgrößen die Zuordnung der Signale zu den Sauerstoffpositionen die gleiche ist. Es ändern sich lediglich die Absolutwerte der magnetischen Abschirmung mit der Clustergröße und mit dem Basissatz.

Auch die Lage der α -Quarz-Abschirmung zwischen O₁ und O₂ bleibt für alle Basissätze und für alle Clustergrößen die gleiche. Die Abhängigkeit von der Clustergröße zeigt das gleiche Verhalten wie bei Faujasit. Das ist zusätzlich zu den identischen Bindungsverhältnissen in α -Quarz wie in Zeolithen ein Grund, weshalb α -Quarz als sekundärer innerer Standard verwendet werden kann.

Die Tabelle 5.2 zeigt die benötigte CPU-Zeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Basisfunktionen, die für die Rechnung verwendet wurden. Für die benötigte CPU-Zeit gilt auch hier die Abhängigkeit von der Anzahl der Basisfunktionen, wie sie in Abschnitt 2.4 (Abbildung 2.2) gefunden wurde.

Tabelle 5.3 zeigt die Werte der chemischen Verschiebung δ_{O} , berechnet mit α -Quarz als Referenz nach Gleichung 3.6. Die Verwendung von α -Quarz beseitigt zum großen Teil die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Clustergröße und auch die Unterschiede zwischen den Basissätzen.

Tabelle 5.3: δ_{O} (ppm) für Faujasit, Shell1–Shell4: GIAO–HF/Basis//„HF“, Referenz α –Quarz

Modell	Basis	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
Shell1	IGLO–II	42.98	42.16	45.05	43.04
Shell2	IGLO–II	42.85	37.94	48.16	30.93
Shell3	IGLO–II	44.93	39.06	48.09	38.03
Shell4	IGLO–II	43.75	39.03	46.86	36.86
Shell1	IGLO–III	42.42	42.35	45.48	42.79
Shell2	IGLO–III	42.25	38.70	50.10	30.63
Shell3	IGLO–III	44.46	39.41	49.39	37.68
Shell4	III ₃ –DZP	42.81	38.60	47.10	35.96
Shell2	T(O)DZP	42.12	37.40	47.28	30.62
Shell3	T(O)DZP	43.74	38.74	48.10	37.87
Shell4	T(O)DZP	43.17	38.17	46.79	36.54
exp.		42.3	37.2	47.3	34.8

Folgende Schlußfolgerungen können aus den obenstehenden Ergebnissen gezogen werden:

- Es besteht eine Abhängigkeit der berechneten ^{17}O -NMR-magnetischen Abschirmung (und der chemischen Verschiebung) von der Clustergröße. Die Konvergenz mit steigender Clustergröße erfolgt rasch, bei einer Modellgröße von vier Koordinationsschalen um das Zentralatom ist die Konvergenz erreicht. Das Shell4-Modell ist daher für weitere Untersuchungen geeignet.
- Der Rechenaufwand steigt mit der Anzahl der Basisfunktionen stark an. Es ist daher wichtig, neben einer sinnvollen Clustergröße auch eine geeignete Basis von moderater Größe zu finden, mit der quantitativ zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden können.
- Durch die Wahl von α -Quarz als sekundären inneren Standard hängt die ^{17}O -NMR-chemische Verschiebung nur wenig von der Clustergröße ab. Die Abweichung der Verschiebungen von den experimentellen Daten ist jedoch für größere Cluster geringer als für kleinere.

5.2 Einfluß von Struktur und Methode

In Abschnitt 4.2 wurde für den ^{29}Si -Kern gezeigt, daß die chemische Verschiebung von der verwendeten Struktur abhängig ist. Nun soll untersucht werden, inwiefern die ^{17}O -chemische Verschiebung von der verwendeten Faujasitstruktur abhängt. Dazu wurde außer der Struktur, die mit dem HF-Potential optimiert wurde, auch eine Struktur untersucht, die mit einem DFT-Potential optimiert wurde („DFT“-Struktur) [80]. Zusätzlich zu diesen beiden „Ab initio“-Strukturen wurde die beobachtete Struktur [99] verwendet.

Um herauszufinden, wie die berechnete chemische Verschiebung von der benutzten Rechenmethode abhängt, wurde mit zwei verschiedenen Methoden gerechnet: zum einen mit der HF-GIAO-Methode und zum anderen mit der DFT-GIAO-Methode. Die magnetischen Abschirmkonstanten wurden mit den Shell4-Modellen, die aus den drei unterschiedlichen Strukturen ausgeschnitten wurden, berechnet. Als Basissatz wurde der Standardbasissatz T(O)DZP verwendet. Sekundärer innerer Standard zur Berechnung der chemischen Verschiebung war zum einen H_2O und zum anderen α -Quarz.

5.2.1 Abschirmkonstanten

Tabelle 5.4 zeigt die magnetischen Abschirmkonstanten für diese sechs Struktur- und Methodenkombinationen. Es fällt auf, daß die berechneten Abschirmungen mit der HF-

Tabelle 5.4: σ_{O} (ppm) für Faujasit, Shell4: Vergleich von Struktur und Methode

Struktur	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	H ₂ O	α -Quarz	O ₄ – O ₃
GIAO-HF//							
obsd.	267.51	271.97	265.14	272.57	329.64	271.00	7.43
„HF“	268.35	272.81	264.73	274.98	334.67	271.53	10.25
„DFT“	265.01	269.90	259.96	272.32	323.51	265.81	12.36
GIAO-DFT//							
obsd.	234.95	240.20	231.21	241.04	328.64	238.74	9.83
„HF“	235.95	240.57	231.04	243.45	334.07	239.86	12.41
„DFT“	230.80	235.90	223.62	239.50	322.04	231.21	15.88

und der DFT-Methode stark voneinander abweichen. So erhält man für GIAO-HF//„HF“ magnetische Abschirmungen zwischen 265 ppm und 275 ppm, mit GIAO-DFT//„HF“ jedoch zwischen 231 und 243 ppm. Das bedeutet einen Unterschied von 30 – 35 ppm in der Abschirmung zwischen den beiden Methoden innerhalb einer Struktur. Auch ergibt sich mit GIAO-DFT bei allen Strukturen eine höhere Differenz zwischen der niedrigsten und der höchsten Abschirmung (O₃ und O₄) als mit der GIAO-HF-Methode, bei GIAO-DFT//„HF“ sind es 12.4 ppm, bei GIAO-HF//„HF“ sind es 10.2 ppm.

Innerhalb einer Berechnungsmethode weisen auch die Ergebnisse für die Strukturen Unterschiede auf. Mit der „DFT“-Struktur ergeben für sich bei beiden Methoden jeweils die kleinsten Abschirmungen, gefolgt von den Abschirmungen der beobachteten Struktur. Mit der „HF“-Struktur erhält man mit beiden Methoden jeweils die höchsten Abschirmkonstanten. Die Differenz der Signale ist mit der beobachteten Struktur jeweils am geringsten und mit der „DFT“-Struktur am höchsten. Die magnetischen Abschirmkonstanten sind nicht direkt mit experimentellen Ergebnissen vergleichbar. Es gibt genaue Berechnungen [89, 117, 118] und auch Messungen [89] des absoluten ¹⁷O–Abschirmungstensors von gasförmigem Wasser. Die Abschirmung wird in einem Bereich von 324 ppm bis 344 ppm gefunden. Aber auch mit diesem Wert kann man keinen direkten Vergleich mit den berechneten Abschirmkonstanten anstellen.

5.2.2 Chemische Verschiebungen

Zunächst wurde Wasser (als isoliertes Molekül) als sekundärer innerer Standard zur Berechnung der ¹⁷O–chemischen Verschiebung eingesetzt (Tabelle 5.5). Dabei wurde der Wert für die magnetische Abschirmung des Wassers für dieselbe Struktur und Methode verwendet wie für Faujasit.

Mit der GIAO–HF–Methode sind die chemischen Verschiebungen durchweg niedriger

Tabelle 5.5: δ_{O} (ppm) für Faujasit, Shell4: Vergleich von Struktur und Methode, Referenz H₂O

Methode//Struktur	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	α -Quarz
GIAO–HF//obsd.	26.03	21.57	28.40	20.97	22.54
GIAO–HF//„HF“	30.22	25.76	33.74	23.59	27.04
GIAO–HF//„DFT“	22.40	17.51	27.45	15.09	21.60
GIAO–DFT//obsd.	57.59	52.34	61.33	51.50	53.86
GIAO–DFT//„HF“	62.02	57.40	66.93	54.52	58.11
GIAO–DFT//„DFT“	55.14	50.04	62.32	46.44	54.73
exp.	42.3	37.2	47.3	34.8	40.0

als die experimentellen Werte. Zusätzlich unterscheiden sich die Ergebnisse für die einzelnen Strukturen. Die größte Abweichung (ca 20 ppm) zeigen die Verschiebungen der „DFT“-Struktur, die Ergebnisse der beobachteten Struktur weichen um etwa 16 ppm vom Experiment ab, die der „HF“-Struktur um etwa 13 – 16 ppm.

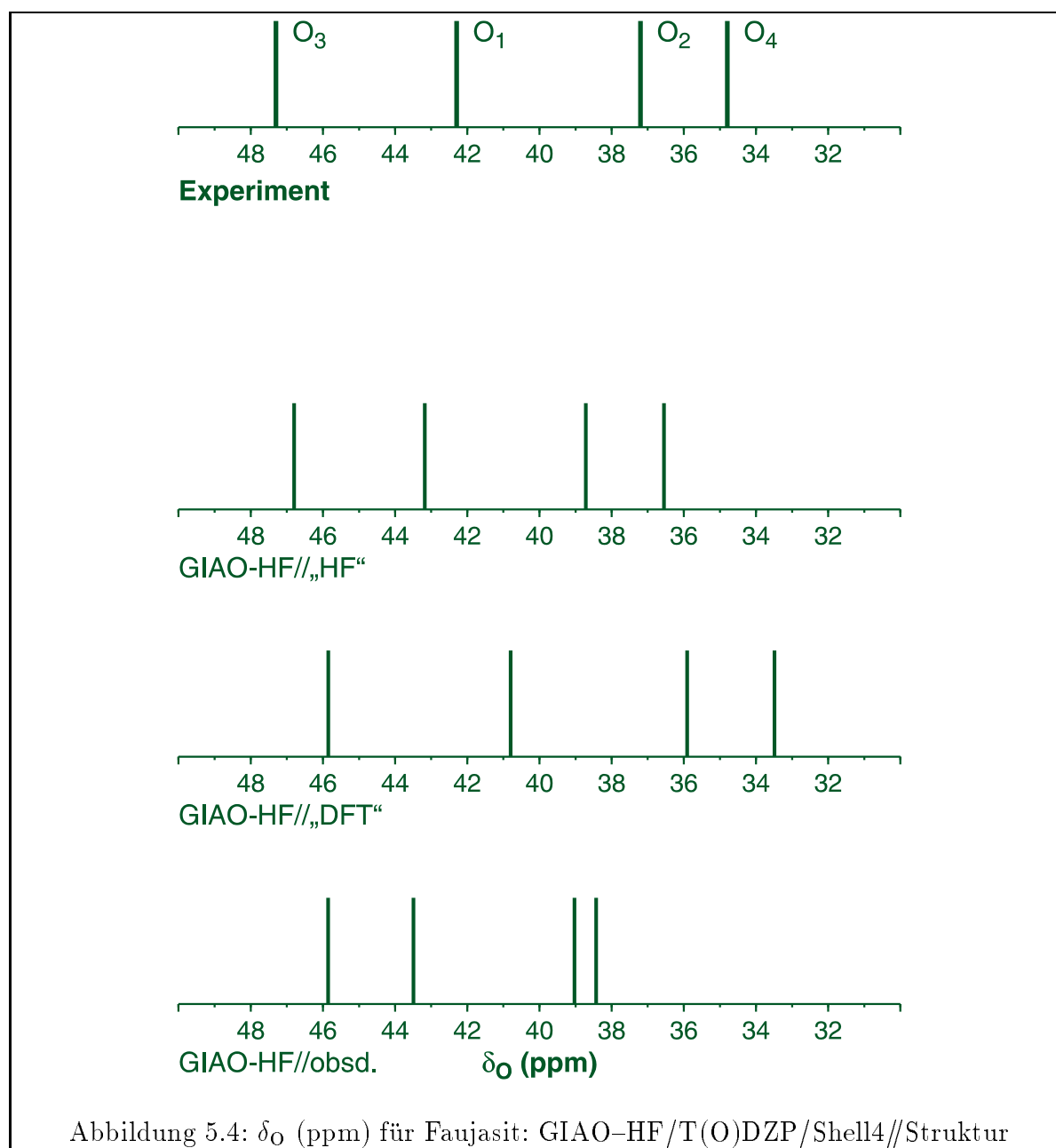
Bei der GIAO–DFT–Methode sind die berechneten chemischen Verschiebungen demgegenüber höher als die experimentellen Verschiebungen. Die „DFT“-Struktur zeigt etwa 13 ppm Abweichung, die beobachtete Struktur weicht um 15 ppm ab, die „HF“-Struktur um ca. 20 ppm.

H₂O als sekundärer innerer Standard kann also die Unterschiede der magnetischen Ab-

schirmkonstanten, die sich durch Verwendung verschiedener Strukturen und Methoden ergeben, nicht ausgleichen. Man sieht in Tabelle 5.4 auch, daß der Bereich der Abschirmung des H_2O für alle Strukturen und Methoden nur bei ca. 10 ppm liegt, während der Bereich für Faujasit etwa 40 ppm umfaßt. Wasser ist deshalb bei den hier verwendeten Methoden und Strukturen nicht als innerer Standard geeignet, da es die Fehler der Methoden nicht ausgleichen kann.

Durch die Verwendung von α -Quarz als sekundären inneren Standard erhält man für alle Methoden und Strukturen ^{17}O -NMR-chemische Verschiebungen, die nahe an den experimentellen Werten liegen (Tabelle 9.12).

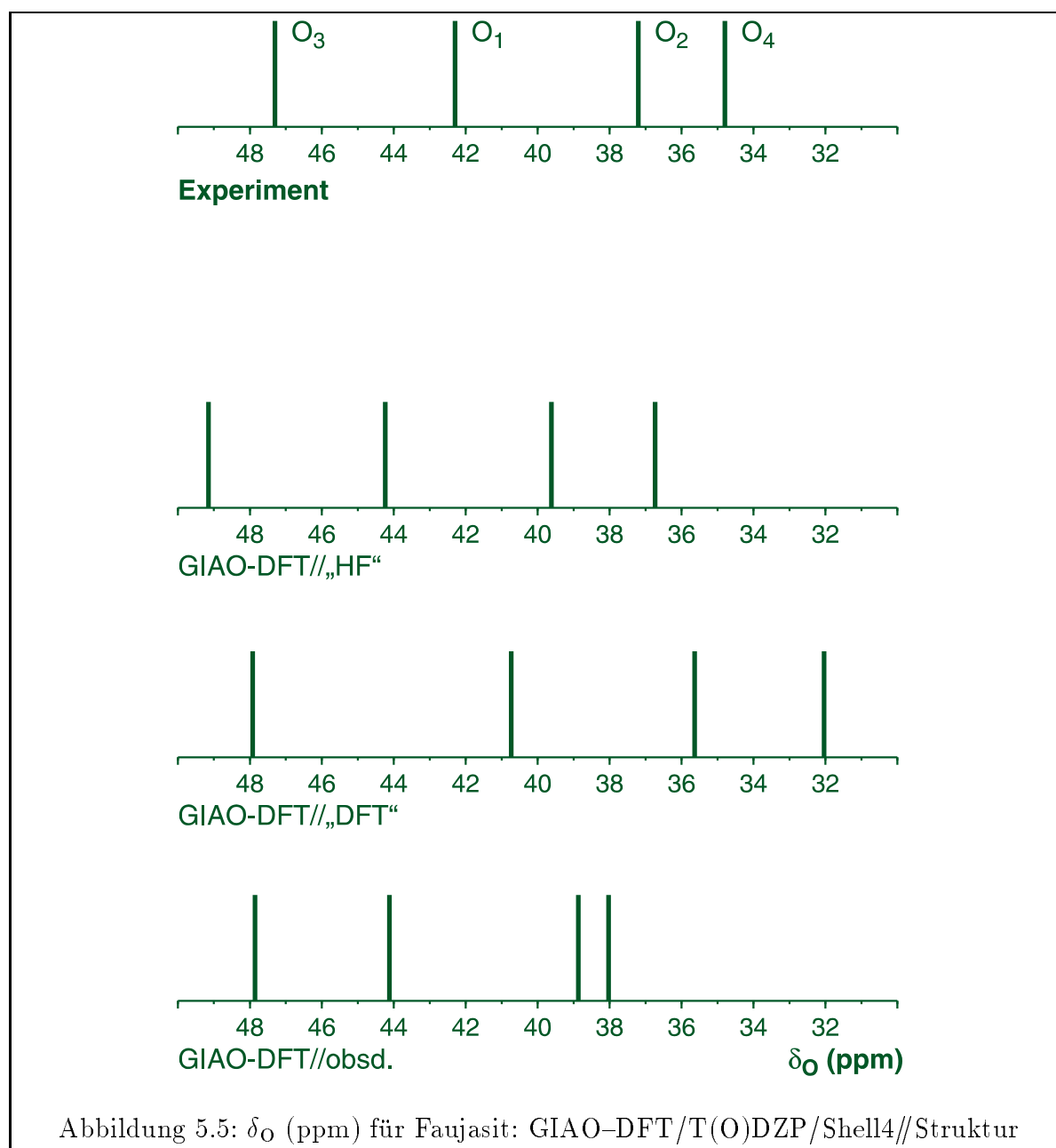
Die berechneten NMR-Spektren unterscheiden sich vor allem durch die Differenz zwischen niedrigstem und höchstem Signal und durch die Anordnung der einzelnen Signale (siehe Abbildungen 5.4 und 5.5).



So ist bei der GIAO-HF-Methode die Signaldifferenz für die beobachtete Struktur kleiner als im Experiment, sodaß die beiden Signale für die Atome O_2 und O_4 im Vergleich zum Experiment zu hoch liegen, während die Signale der Atome O_1 und O_3 etwa den experimentellen Werten entsprechen. Aber auch die Differenz zwischen den Signalen von O_2 und O_4 ist für die beobachtete Struktur kleiner als für das Experiment, dasselbe trifft für die Differenz der Signale der Atome O_1 und O_3 zu.

Bei der „DFT“- und der „HF“-Struktur ist die Differenz der Signale jeweils etwas größer bzw. kleiner als im Experiment. Die „DFT“-Struktur gibt die Verschiebungen für O_2 und O_4 besser wieder, die „HF“-Struktur die Verschiebungen für O_1 und O_3 .

Mit der GIAO-DFT-Methode ergibt sich ein ganz ähnliches Bild. Die beobachtete Struk-



tur reproduziert das experimentelle Spektrum am wenigsten genau. Die „DFT“- und die „HF“-Struktur geben das Experiment beide recht exakt wieder. Eine gut gewählte Referenzsubstanz kann also die systematischen Fehler der Rechenmethoden eliminieren.

Wenn man die Qualität des simulierten Spektrums als Kriterium für die Güte der zur Simulation verwendeten Struktur ansieht, stellt man für beide Methoden fest, daß die „HF“- und die „DFT“-Struktur sich zum einen recht ähnlich sind und zum anderen qualitativ besser sind als die experimentelle Struktur. Weil die chemische Verschiebung eines Kerns durch seine Umgebung beeinflusst wird, spiegelt die Differenz zwischen niedrigstem und höchstem Signal die Größe der Unterschiede in den Kernumgebungen wider. Die zu kleine Signaldifferenz für die „HF“-Struktur zeigt, daß diese Struktur die Umgebungsun-

terschiede im Vergleich zur Realität verringert, d.h. den Bereich der Si-O-Abstände und der Si-O-Si-Winkel verkleinert. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die mit dem HF-Potential optimierten Strukturen dazu tendieren, höhere Symmetrie zu ermitteln als in experimentellen Strukturen gefunden wird. Die „DFT“-Struktur vergrößert demgegenüber die Unterschiede zwischen den einzelnen Kernen.

Allein aus dem Vergleich der Qualität der Ergebnisse für die beiden Rechenmethoden läßt sich nicht sagen, welche Methode sich besser zur Berechnung von ^{17}O -NMR-chemischen Verschiebungen eignet. Die chemischen Verschiebungen mit der GIAO-HF-Methode wurden auf IBM RS/6000 250-Maschinen berechnet, für die GIAO-DFT-Methode wurden verschiedene „Silicon Graphics“-Maschinen verwendet. Es ist deshalb nicht möglich, die benötigten Rechenzeiten direkt zu vergleichen. Jedoch wurden für die Berechnung einer DFT-Verschiebung ca. 6 Tage gebraucht, die Berechnung einer HF-Verschiebung dauerte nur ca. 3 Tage. Aus diesem Grund wurde für weitere Berechnungen von ^{17}O -NMR-Spektren die GIAO-HF-Methode in Kombination mit der „HF“-Struktur verwendet.

5.3 Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz

Ausgehend von den Ergebnissen der Clustergrößenrechnungen und der Untersuchung der Abhängigkeit von Struktur und Methode wurde bei den folgenden Untersuchungen mit der GIAO-HF-Methode, der „HF“-Struktur und den Shell4-Modellen gerechnet. Nun soll die Abhängigkeit der magnetischen Abschirmung vom Basissatz untersucht werden. Dafür wurden Basissätze unterschiedlicher Größe verwendet. Es wurden die „HF“-Strukturen des Faujasit und des α -Quarz benutzt und die magnetischen Abschirmkonstanten berechnet (GIAO-HF/Basis/Shell4//„HF“). Die Basissätze gehören zu unterschiedlichen

Tabelle 5.6: Anzahl der Basisfunktionen und Kontraktion in den verwendeten Basissätzen

	O		Si		H	
	(s,p,d)	[s,p,d]	(s,p,d)	[s,p,d]	(s,p)	[s,p]
DZP	8,4,1	4,2,1	11,7,1	6,4,1	4,1	2,1
IGLO-II	9,5,1	5,4,1	11,7,2	7,4,2	5,1	3,1
TZP	10,6,1	6,3,1	12,9,1	7,5,1	5,1	3,1
TZp2P	10,6,2	6,4,2	12,9,2	7,6,2	5,1	3,1
IGLO-III	11,7,2	7,6,2	12,8,3	8,7,3	6,2	4,2

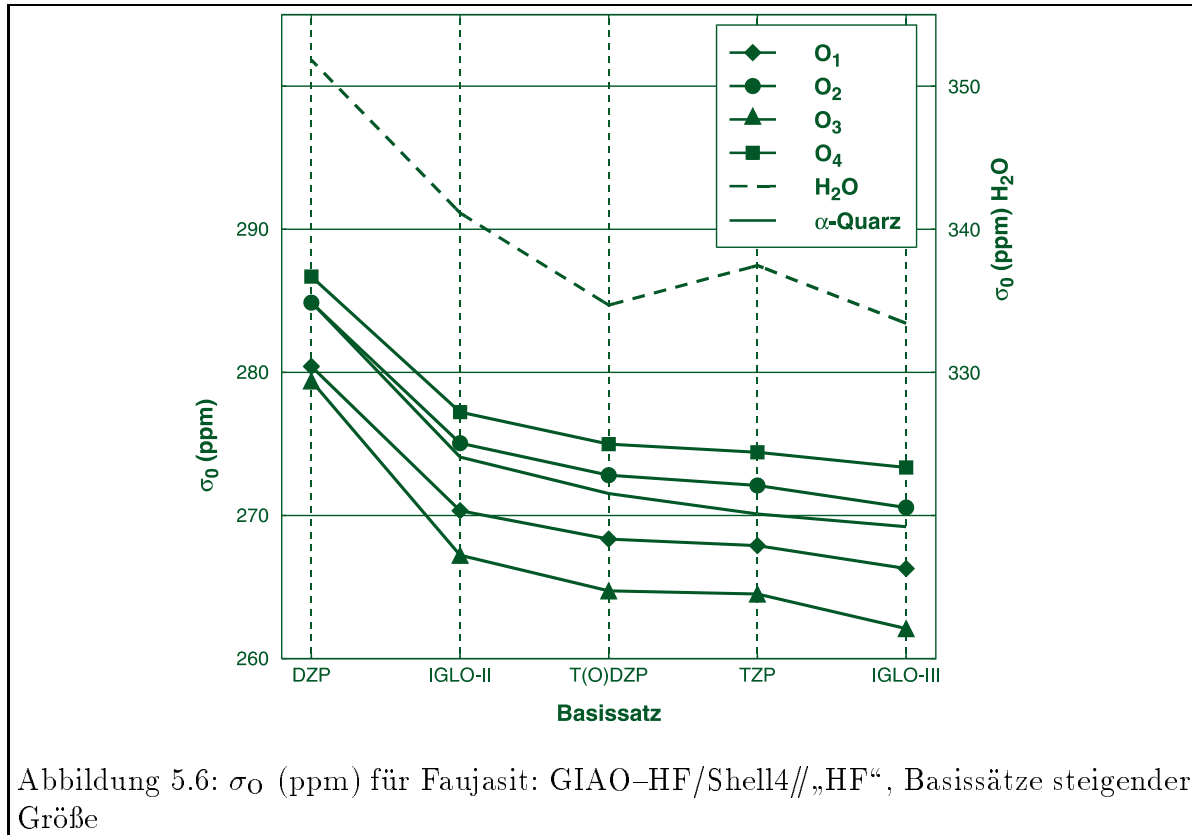
Gruppen: der DZP-, TZP- und der TZp2P-Basissatz sind optimierte Basissätze [119], die IGLO-II- und die IGLO-III-Basis sind im wesentlichen HUZINAGA-Basissätze [120], erweitert um Polarisationsfunktionen. Sie wurden speziell für die Berechnung von chemischen Verschiebungen mit der IGLO-Methode ausgewählt und es gibt eine Reihe von Untersuchungen zur Abhängigkeit der Ergebnisse mit der IGLO-Methode von diesen Basissätzen [121–124].

Einen Überblick über die verwendeten Basissätze, die Anzahl der Basisfunktionen und die Kontraktionen gibt Tabelle 5.6. Der kleinste verwendete Basissatz ist ein Double- ζ -Basissatz mit einer Polarisationsfunktion (DZP). Der DZP- und der IGLO-II-Basissatz sind von der Größe her vergleichbar, bei IGLO-II sind am Silizium jedoch zwei Polarisationsfunktionen, eine mehr als bei der DZP-Basis. Außerdem sind bei der IGLO-II-Basis die p-Schalen am Sauerstoff dekontrahiert.

Die nächstgrößere verwendete Basis ist TZP. Sie hat wie die DZP-Basis eine Polarisationsfunktion an allen Atomen. Der IGLO-III-Basissatz hat zwei Polarisationsfunktionen am Sauerstoff und drei Polarisationsfunktionen am Silizium und ist der größte der betrachteten Basissätze.

Die TZp2P-Basis wurde aus den Erkenntnissen der Rechnungen mit diesen Basissätzen entwickelt und wird in einem späteren Abschnitt genauer betrachtet.

Außerdem wurde der gemischte Basissatz T(O)DZP verwendet, also ein TZP-Basissatz am Sauerstoff und ein DZP-Basissatz an Silizium und Wasserstoff. Weiterhin wurde die Möglichkeit untersucht, „gemischte“ Basissätze zu verwenden, d.h. größere Basissätze an den inneren Koordinationssphären des Clusters und kleinere an den äußeren Schalen. So



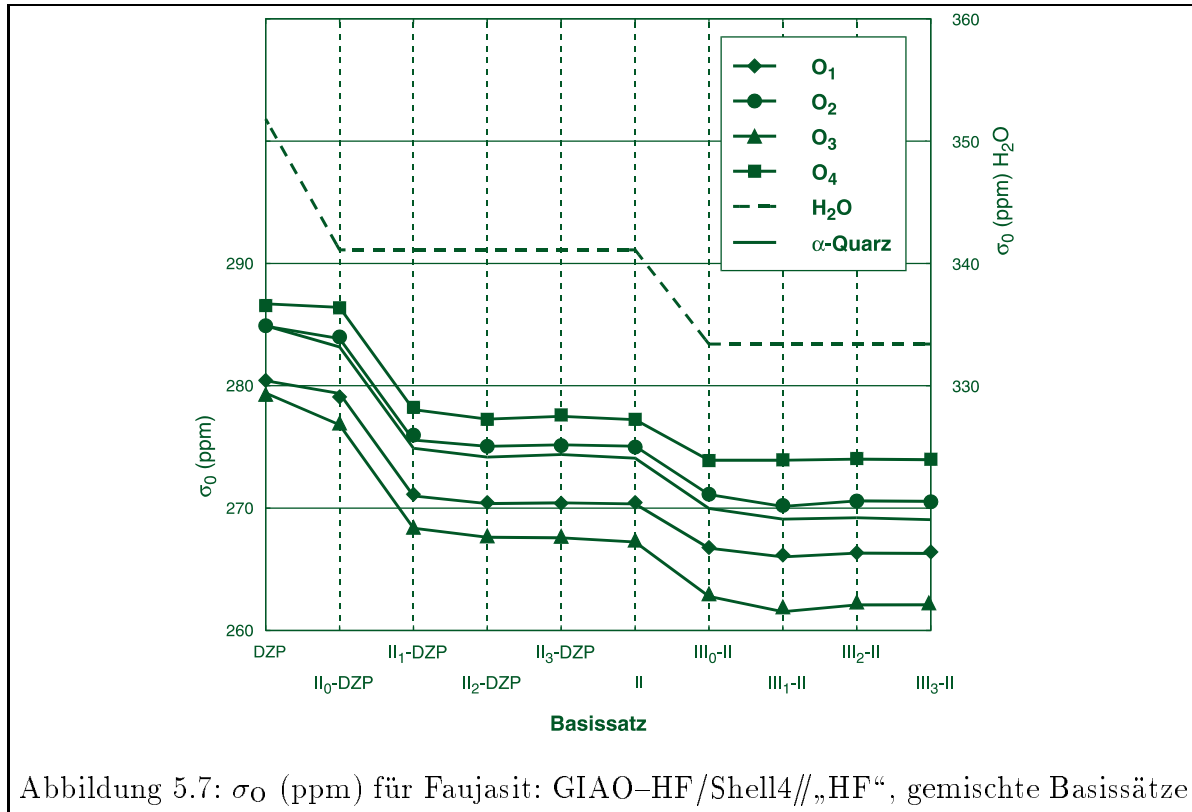
wurden folgende Basissatzkombinationen getestet:

DZP, II₀-DZP, II₁-DZP, II₂-DZP, II₃-DZP, IGLO-II, III₀-II, III₁-II, III₂-II, III₃-II. Basis1_k-Basis2 heißt hierbei: Basis 1 wurde für das Zentralatom (0. Schale) und für alle Koordinationsschalen bis zur k-ten Schale angewendet, ab der nächsten Schale wurde Basis2 verwendet.

5.3.1 Vergleich der magnetischen Abschirmkonstanten für Basissätze steigender Größe

In Tabelle 9.13 und Abbildung 5.6 sind die magnetischen Abschirmungen σ_{O} für fünf verschiedene Basissätze steigender Größe abgebildet. Zusätzlich zu den Abschirmungen für Faujasit wurden die Abschirmungen für α -Quarz und H₂O angegeben. Vom kleinsten bis zum größten Basissatz ist eine Abnahme der magnetischen Abschirmkonstanten bei allen Sauerstoffatomen zu beobachten. Die Abnahme der magnetischen Abschirmungen ist bei den kleineren Basissätzen (DZP und IGLO-II) größer, hin zu den größeren Basissätzen unterscheiden sich die Abschirmungen nur wenig voneinander. Bei den Rechnungen mit größeren Basissätzen erhält man magnetische Abschirmungen, die näher an den „experimentell“ bestimmten Daten liegen. Man kann demzufolge davon ausgehen, daß die Ergebnisse für die größeren Basissätze die exakteren sind.

Beim Übergang von der DZP- zur IGLO-II Basis ist für alle Sauerstoffpositionen eine recht große Abnahme der Abschirmkonstanten zu sehen. DZP und IGLO-II ähneln sich bei den s- und p-Funktionen stark und unterscheiden sich hauptsächlich durch eine zweite



d-Funktion am Silizium bei IGLO-II. Das bedeutet, die zweite d-Funktion am Si leistet einen großen Beitrag zur Genauigkeit der Berechnungen.

Von der IGLO-II-Basis hin zum TZP-Basissatz verringern sich die Abschirmkonstanten weiter, auch wenn bei den Basissätzen T(O)DZP und TZP nur jeweils eine p-Funktion an allen Atomen ist, so erbringt doch die Triple- ζ -Basis eine Verbesserung.

Von der TZP- hin zur IGLO-III-Basis ist nochmals ein deutlicher Sprung der Abschirmkonstanten zu sehen. Hier erbringt die dritte d-Funktion am Silizium beim IGLO-III-Basissatz die Verbesserung.

5.3.2 Vergleich der magnetischen Abschirmkonstanten für gemischte Basissätze

Bei der Untersuchung der gemischten Basissätze ging es darum, den Einfluß der Basis in jeder Koordinationssphäre des Shellmodells zu betrachten. Je höher der Abstand eines Clusteratoms zum Zentralatom des Clusters ist, desto geringer sollte der Einfluß des Basissatzes auf das Ergebnis sein. Außerdem sollten die benötigten CPU-Zeiten verglichen werden um festzustellen, wie sich die Verwendung von gemischten Basissätzen auf diese auswirken.

Tabelle 9.14 und Bild 5.7 zeigen die Ergebnisse dieser Rechnungen. Es sind außerdem die magnetischen Abschirmungen für H_2O und α -Quarz angegeben.

Vom reinen DZP-Basissatz zu DZP mit IGLO-II am Zentralatom ist für alle Sauerstoffatome eine geringe Abnahme der magnetischen Abschirmung zu sehen. Diese Verände-

rung kann man auf die größere Anzahl an s- und p-Funktionen des IGLO-II-Basissatzes zurückführen.

Zwischen IGLO-II₀-DZP und IGLO-II₁-DZP sieht man einen größeren Sprung. Dieser wird wiederum verursacht durch die zweite Polarisationsfunktion an den Siliziumatomen der ersten Koordinationsschale.

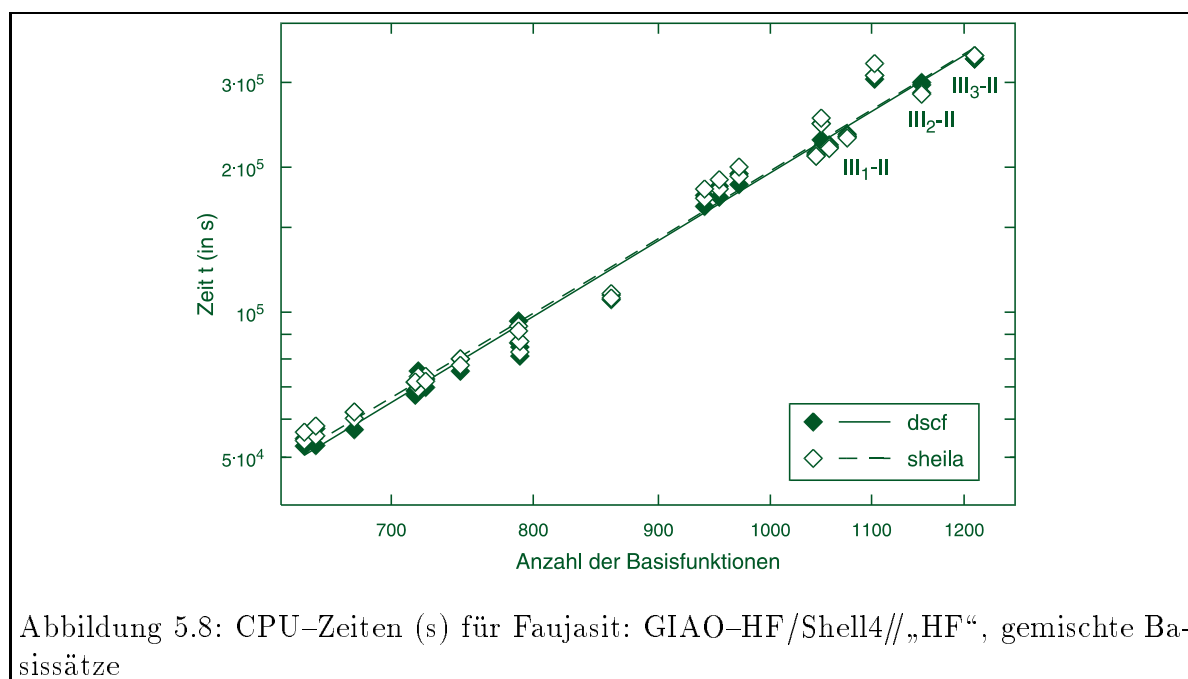
Von IGLO-II₁-DZP bis zum reinen IGLO-II ändert sich kaum noch etwas. Der Einfluß des größeren Basissatzes wird mit der Zunahme der Koordinationsschale immer geringer. Der nächste Sprung in den magnetischen Abschirmungen taucht beim Übergang von IGLO-II zu IGLO-III₀-IGLO-II auf. Hierfür ist die zweite Polarisationsfunktion am Sauerstoff verantwortlich, die am Zentralatom hinzukommt.

Zwischen IGLO-III₀-IGLO-II und IGLO-III₁-IGLO-II ist noch einmal eine kleine Abnahme der Abschirmung zu sehen, hervorgerufen durch die dritte Polarisationsfunktion an den Siliziumatomen der ersten Koordinationsschale.

Von IGLO-III₁-IGLO-II bis hin zum größten Basissatz IGLO-III₃-IGLO-II ändert sich wieder kaum noch etwas aus dem obengenannten Grund.

Man sieht, daß eine Konvergenz der magnetischen Abschirmung mit einer gemischten Basis an das Ergebnis des reinen Basissatzes schon bei einer Verwendung der größeren Basis bis zur 1. Koordinationsschale erreicht werden kann.

Die Rechnungen wurden auf IBM RS/6000 250-Maschinen durchgeführt. Die Anzahl der Basisfunktionen und die CPU-Zeiten für die DSCF- und die SHEILA-Rechnungen sind in Tabelle 9.15 aufgeführt. Erwartungsgemäß steigt die Rechenzeit sowohl für die Singlepoint-Energieberechnung als auch für die Berechnung der Verschiebung mit der Anzahl der Basisfunktionen stark an. In Abbildung 5.8 ist dieser Anstieg (Gleichung 2.40) gezeigt. Jede Substitution einer Koordinationsschale mit der nächsthöheren Basis bringt



eine Erhöhung der Rechenzeit mit sich. Die Substitution der Basis am Zentralatom und

an der ersten Schale erhöht die Anzahl der Basisfunktionen und damit die Rechenzeit in geringerem Maße als die der äußeren Schalen, da sich in den äußeren Schalen mehr Atome befinden. Demgegenüber ist die Verbesserung des Rechenergebnisses durch die Substitution der inneren Schalen höher, weil diese Schalen mehr Einfluß auf das untersuchte Zentralatom ausüben. So beträgt der Rechenaufwand für die IGLO-III₁-IGLO-II-Basis etwa 80% des Aufwands für die IGLO-III₂-IGLO-II-Basis und etwa 60% des Aufwands für die IGLO-III₃-IGLO-II-Basis. Außerdem ist der Unterschied der Rechenzeiten zwischen DSCF und SHEILA minimal, dies wurde bereits im Abschnitt 2.4 für eine große Anzahl von Basisfunktionen gefunden.

Die Schlußfolgerungen, die man aus diesen Resultaten ziehen kann, sind folgende:

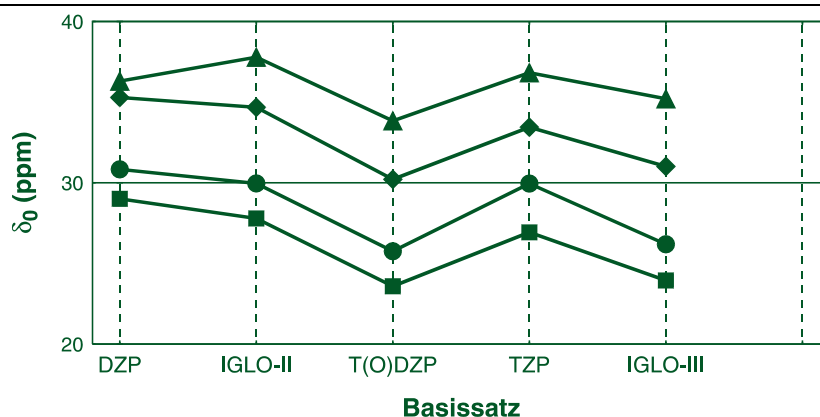
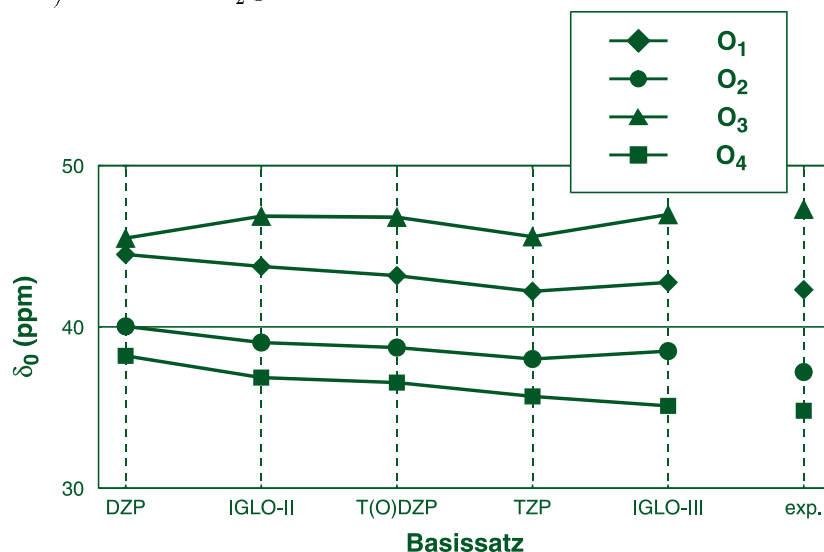
- Die ^{17}O -magnetische Abschirmung hängt in starkem Maße vom verwendeten Basissatz ab. Je größer der Basissatz, desto kleiner die Abschirmung. Mit steigendem Basissatz konvergiert die Abschirmung.
- Die Verwendung gemischter Basissätze ist möglich.
- Der Einfluß des Basissatzes auf die magnetische Abschirmung des untersuchten zentralen Sauerstoffatoms nimmt mit steigender Koordinationssphäre ab.
- Man benötigt den jeweils größeren Basissatz am zentralen Sauerstoffatom und an der ersten Siliziumschale (IGLO-III₁-IGLO-II), um eine Abschirmung zu erhalten, die annähernd der Rechnung (0.5 ppm) mit dem größeren Basissatz am gesamten Cluster entspricht.
- Der Rechenaufwand für eine gemischte Basis ist geringer als bei Verwendung der größeren Basis für den ganzen Cluster.

5.3.3 Einfluß der Referenz – Vergleich der ^{17}O -chemischen Verschiebung

Wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, wurden zur Berechnung der ^{17}O -chemischen Verschiebungen nach Gleichung 3.6 als sekundäre innere Standardmoleküle zum einen gasförmiges Wasser und zum anderen α -Quarz verwendet. Die chemischen Verschiebungen mit α -Quarz als Referenz sind in Tabelle 9.16 zu sehen.

In Abbildung 5.9 sieht man den Einfluß der Referenzsubstanz für alle verwendeten nicht gemischten Basissätze. Folgendes ist zu erkennen:

- Sowohl mit H_2O (a) als auch mit α -Quarz (b) als Referenz vergrößert sich die Differenz zwischen dem kleinsten und größten Signal im Spektrum von der DZP-Basis hin zur IGLO-III-Basis. Für IGLO-III entspricht bei beiden Referenzen das Muster des berechneten ^{17}O -NMR-Spektrums dem des Experimentes.
- Mit H_2O als Referenz liegen die berechneten Werte für IGLO-III ca. 10 ppm unter den experimentellen Werten. Die chemische Verschiebung verhält sich von DZP hin zu IGLO-III nicht gleichmäßig sondern verläuft in Zickzacklinien. Insgesamt ist ein Absinken hin zu IGLO-III zu beobachten.

a) Referenz: H₂Ob) Referenz: α -QuarzAbbildung 5.9: δ_{O} für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, verschiedene Basissätze

- Mit α -Quarz als Referenz liegen die ^{17}O -chemischen Verschiebungen im Bereich der experimentellen Daten. Diese sind ganz rechts in der Abbildung mit eingezeichnet. Man sieht eine stetige Annäherung der berechneten Verschiebungen an das Experiment, mit Ausnahme der TZP-Basis. Für IGLO-III beträgt die Abweichung vom Experiment nur noch ca. 1 ppm.

Aus diesen Erkenntnissen kann man schlußfolgern, daß α -Quarz als Referenzsubstanz das Experiment besser wiedergibt als gasförmiges H₂O. Der Grund hierfür ist in der Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse und der chemischen Umgebung des Zentralatoms von Faujasit und α -Quarz zu sehen.

Ein weiterer Vorteil von α -Quarz als Referenz ist, daß man hier auch den Basissatz in der gleichen Weise modifizieren kann wie bei dem untersuchten Zeolithen. Das heißt,

die Veränderungen in der magnetischen Abschirmung, die durch die Basissatz-Änderung hervorgerufen werden, treten bei der Referenz auch auf und werden durch die Differenzbildung nach Gleichung 3.6 eliminiert.

Dieser Vorteil wird deutlich in Tabelle 9.17 und in Abbildung 5.10, in der die Ergebnisse

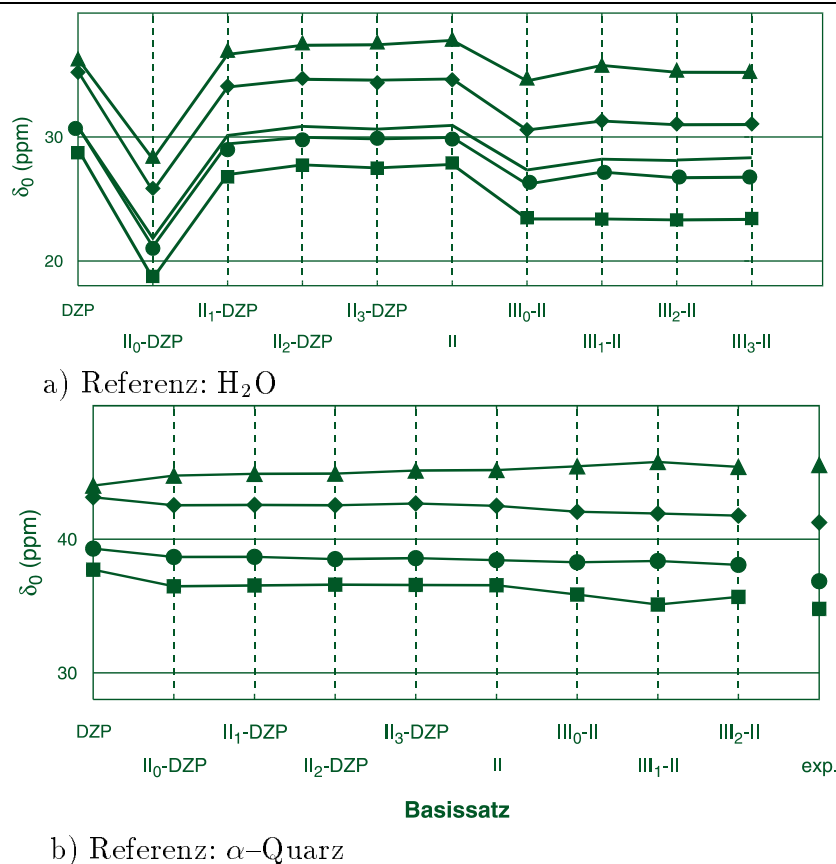


Abbildung 5.10: δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze

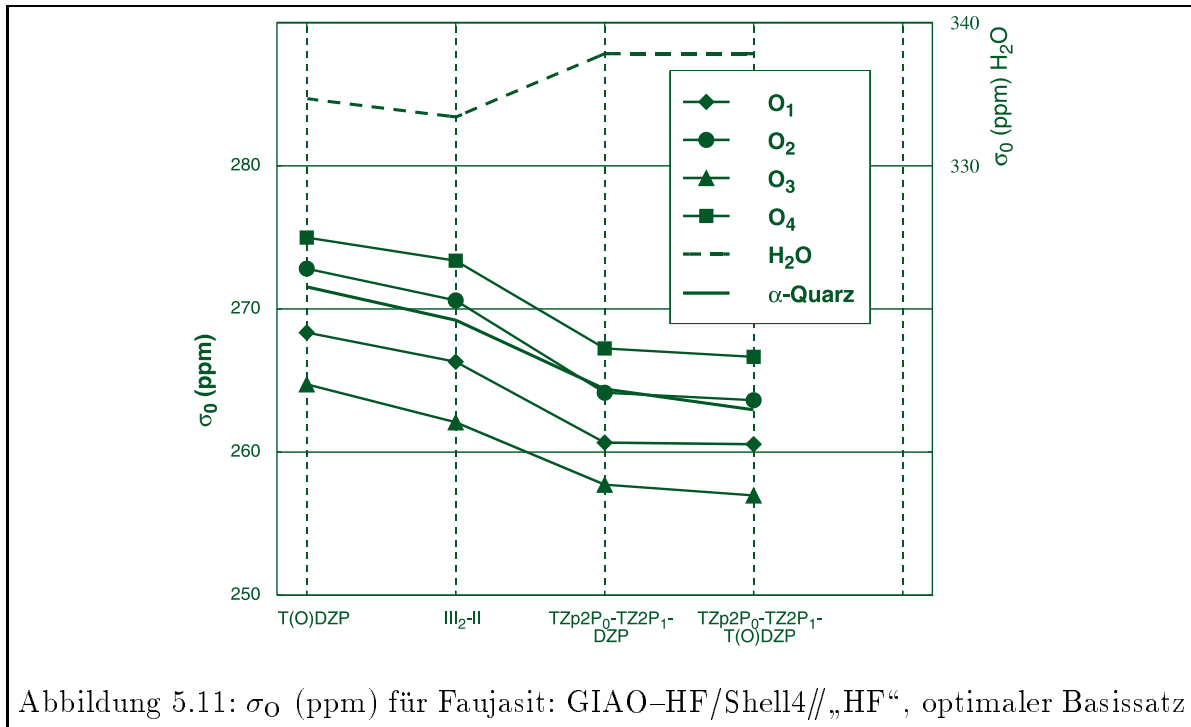
der gemischten Basissätze gezeigt sind. Bei H_2O als Referenz (Bild (a)) erkennt man deutliche Schwankungen der ^{17}O -chemischen Verschiebung. Diese rühren daher, daß für H_2O im Gegensatz zu den Shell4-Modellen des Faujasit nur drei unterschiedliche Basissätze verwendet werden können: DZP, IGLO-II und IGLO-III. Für die Rechnung mit Basis $\text{II}_0\text{-DZP}$ am Faujasit wurde also IGLO-II für H_2O verwendet, für die $\text{III}_0\text{-II}$ -Basis schon IGLO-III.

Für $\alpha\text{-Quarz}$ als Referenz (Bild (b)) sind diese Sprünge im Verlauf der ^{17}O -chemischen Verschiebung gänzlich verschwunden, es findet eine kontinuierliche Annäherung der berechneten Verschiebungen an die experimentellen Daten statt.

5.3.4 Entwicklung eines optimalen Basissatzes

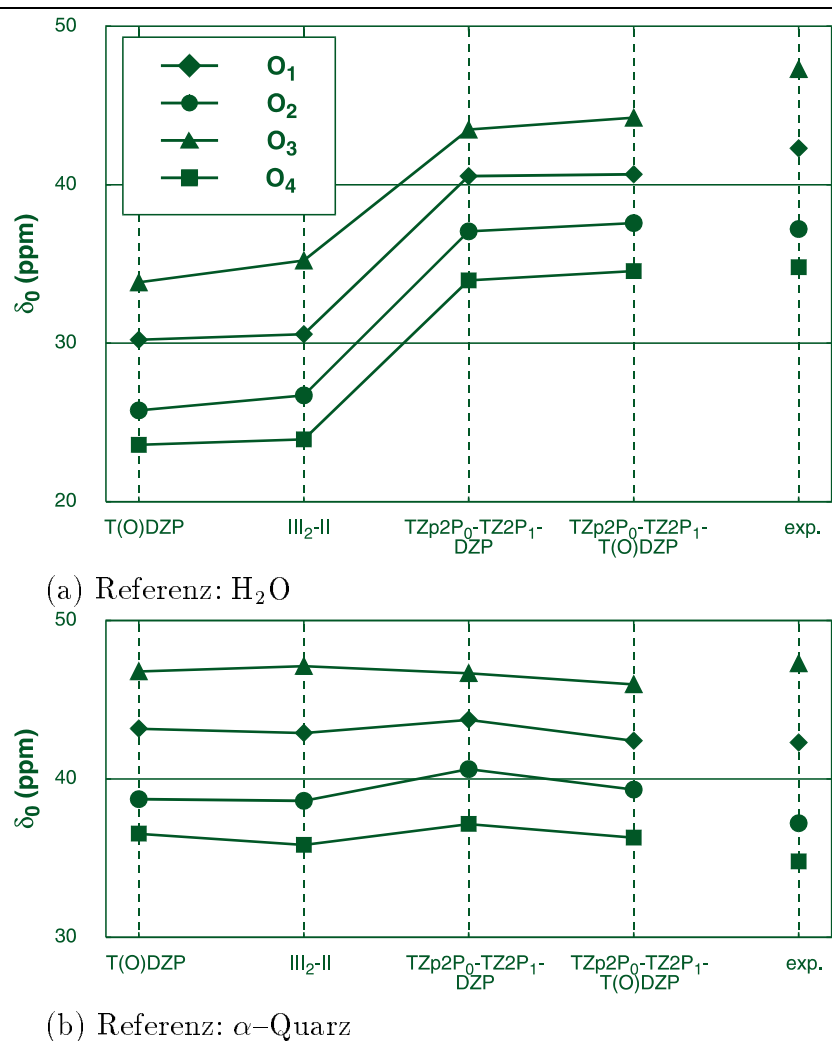
Mit den Erkenntnissen aus den Abschnitten 5.3.1 bis 5.3.3 wurde unter Verwendung der optimierten Basissätze TZP und DZP ein neuer gemischter Basissatz entwickelt. Am zentralen Sauerstoffatom wurde eine d-Funktion zum TZP-Basissatz hinzugefügt und die Kontraktion der p-Schale leicht verändert. Der entstehende Basissatz wurde TZp2P genannt (siehe auch Tabelle 5.6). An den Siliziumatomen der ersten Koordinationsschale wurde zum TZP eine d-Funktion hinzugefügt. Für die äußeren Schalen wurde der DZP-Basissatz verwendet. Der entstehende Basissatz heißt in der eingeführten Notation TZp2P₀-TZ2P₁-DZP.

Eine weitere Verbesserung dieser Basis bestand darin, an den äußeren Koordinationsphären für die Sauerstoffatome eine TZP-Basis zu verwenden. Die entstehende Basis ist eine TZp2P₀-TZ2P₁-TZP₂-DZP₃-TZP₄-Basis oder kürzer TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP. Die Anzahl der Basisfunktionen beträgt bei dieser Basis 783 für O₁ und O₃ und 859 für O₂ und O₄. In Tabelle 9.18 sind die magnetischen Abschirmkonstanten für die Rechnung sowie die Abschirmungen von H₂O und α -Quarz angegeben. Man sieht in Bild 5.11, daß



sich mit diesen beiden Basissätzen nochmals eine Absenkung der magnetischen Abschirmkonstanten gegenüber der bisherigen größten Basis IGLO-III₂-IGLO-II ergibt.

In Tabelle 9.19 und in Abbildung 5.12 sieht man die ^{17}O -NMR-chemischen Verschiebungen dieser beiden Basissätze im Vergleich zu anderen Basissätzen und im Vergleich zum experimentellen ^{17}O -NMR-Spektrum. Bei der Verwendung von H₂O als sekundären Standard (Bild (a)) sind die ^{17}O -NMR-chemischen Verschiebungen für den Basissatz III₂-II um ca. 10 ppm kleiner als die experimentellen Daten. Von der III₂-II- zur TZp2P₀-TZ2P₁-DZP-Basis ist ein Sprung in den chemischen Verschiebungen von 10 ppm für

Abbildung 5.12: δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, optimaler Basissatz

alle Sauerstoffatome zu sehen, das heißt, die berechneten Verschiebungen stimmen bei diesem Basissatz fast mit dem Experiment überein. Beim Übergang zur TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP-Basis ist noch einmal eine leichte Annäherung ans Experiment zu beobachten. Allerdings fällt auch auf, daß die Differenz zwischen kleinstem und größtem Wert für die TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP-Basis nicht so genau dem Experiment entspricht, wie bei der III₂-II-Basis.

Dies bedeutet, für diese gemischte Basis ist es nicht notwendig, α -Quarz als sekundären inneren Standard zu verwenden, um quantitativ befriedigende Resultate zu erhalten.

Wenn man α -Quarz als sekundären inneren Standard benutzt (Bild (b)), sieht man, daß die Übereinstimmung mit dem Experiment für alle hier gezeigten Basissätze etwa gleich gut ist.

5.4 Untersuchung der Quadrupolkopplungskonstanten C_Q

Der elektrische Feldgradient (EFG) und die damit verbundene Quadrupolkopplungskonstante C_Q eines Kerns mit einem Quadrupolmoment ist wie die magnetische Abschirmung σ eine Eigenschaft, die stark von der chemischen Umgebung des Kerns abhängt und somit charakteristisch für jeden einzelnen Kern ist. Der EFG ist also eine Größe, die zur Zuordnung der ^{17}O -NMR-Signale in Zeolithen herangezogen werden kann.

Auf die experimentelle Bestimmung der EFG und der C_Q wurde in Abschnitt 3.3 bereits eingegangen. Mit ab initio-Methoden kann C_Q ebenfalls mit vertretbarem Aufwand ermittelt werden. Bei der Berechnung des C_Q aus dem EFG nach Gleichung 3.9 dient das Kernquadrupolmoment Q_O , eine Naturkonstante, als Proportionalitätsfaktor.

Unglücklicherweise liegen die veröffentlichten Werte für die experimentellen und theoretischen Quadrupolmomente in einem Bereich von -3.01 fm^2 und -2.287 fm^2 [125].

Eine Möglichkeit, exakte Q_O -Werte zu erhalten, besteht darin, möglichst genaue ab initio-Berechnungen an kleinen Molekülen durchzuführen [126, 127]. In [128] wird ein Überblick über eine Anzahl solcher Rechnungen gezeigt und ein „bester“ Wert von $-2,6(1) \text{ fm}^2$ für den ^{17}O -Kern vorgeschlagen.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Ab initio-Methoden zur Berechnung der C_Q (HF und DFT) und den Clustermodellen als repräsentativen Ausschnitten aus dem Festkörper kann man nicht erwarten, daß dieses Quadrupolmoment zu exakten Ergebnissen führt. Deshalb wurde eine andere Methode verwendet, die von HUBER et al. [129] vorgestellt wurde. Das Quadrupolmoment wird als Proportionalitätsfaktor verwendet und für die verschiedenen Methoden, Strukturen und Basissätze an die experimentell erhaltenen C_Q angepaßt. Dadurch wird der systematische Fehler jeder Berechnungsmethode kompensiert. Mit den kalibrierten Q_O wurden dann die C_Q berechnet.

Für die C_Q wurde analog zu den chemischen Verschiebungen die Abhängigkeit von der Clustergröße, der Struktur, der Methode und dem Basissatz untersucht.

5.4.1 Abhängigkeit der C_Q von der Clustergröße

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der C_Q -Werte von der Clustergröße ging es nicht um exakte Ergebnisse sondern um das Konvergenzverhalten mit steigender Modellgröße. Deshalb wurden zunächst die C_Q -Werte für Faujasit und α -Quarz aus den elektrischen Feldgradienten (EFG) mit dem besten Ab initio-Wert für Q_O von -2.6 fm^2 berechnet.

Die Tabelle 9.20 zeigt die C_Q -Werte, die mit der HF//„HF“-Methode für drei verschiedene Basissätze und für die Modellgrößen Shell1 bis Shell5 ermittelt wurden.

Für alle drei Basissätze ist zu sehen, daß die Konvergenz der C_Q bei der Clustergröße Shell3 noch nicht erreicht ist, denn beim Übergang von Shell3 zu Shell4 treten noch Veränderungen in den C_Q von 0.1 fm^2 auf. Mit dem Basissatz T(O)DZP wurden auch Shell5-Modelle untersucht. beim Übergang von Shell4 zu Shell5 sind kaum noch Veränderungen in den C_Q zu sehen (größte Differenz: 0.03 fm^2). Das bedeutet, für das Shell4-Modell ist die Konvergenz der C_Q erreicht. Die Differenz dieser Werte zum Experiment ist für diese Modellgröße im wesentlichen auf die relativ niedrige Genauigkeit der Berechnungsmethode zurückzuführen.

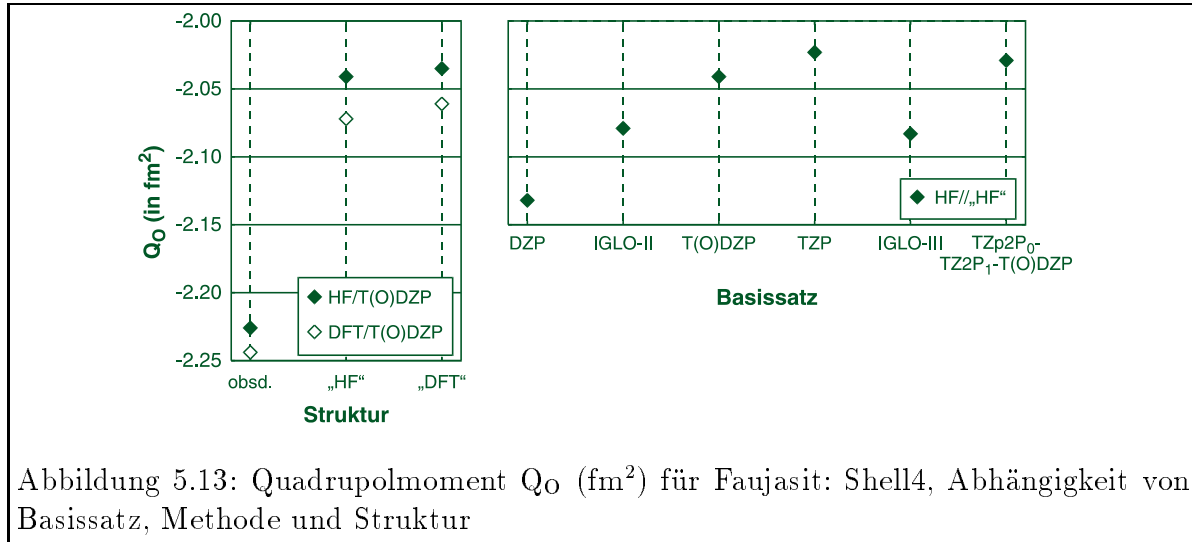
Das Shell4-Modell kann also auch zur Untersuchung der C_Q herangezogen werden.

5.4.2 Kalibrierung des Quadrupolmomentes

Mit den Shell4-Modellen des Faujasit und des α -Quarz wurden die EFG mit der „HF“- , der „DFT“- und der beobachteten Struktur berechnet, zum einen auf HF-Niveau, zum anderen auf DFT-Niveau. Es wurden die Basissätze DZP, IGLO-II, T(O)DZP, TZP, IGLO-III und TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP untersucht.

Für jede Methode/Basis//Struktur-Kombination wurde durch Kalibrierung an die experimentellen C_Q ein individuelles Q_O bestimmt (siehe Tabelle 9.21).

Die linke Seite von Abbildung 5.13 zeigt die Ergebnisse für die Methoden HF/T(O)DZP//



Struktur und DFT/T(O)DZP//Struktur. Es ist zu erkennen, daß die verwendete Struktur einen großen Einfluß auf die Q_O hat, die Berechnungsmethode zeigt dagegen nur einen geringen Einfluß. Die Q_O für eine bestimmte Struktur liegen für die HF- und die DFT-Methode jeweils um ca. 0.03 fm^2 auseinander. Zwischen der beobachteten und der „HF“-Struktur liegt jedoch ein Bereich von etwa 0.2 fm^2 . Der Unterschied der Q_O für die „HF“- und die „DFT“-Struktur ist minimal.

Das rechte Diagramm zeigt für die Methodenkombination HF//„HF“ die Abhängigkeit vom Basissatz. Die Q_O verhalten sich nicht proportional zur Größe des Basissatzes, z.B. sind die Werte für die Basis IGLO-II und IGLO-III vergleichbar, sowie auch die Werte für die T(O)DZP-, die TZP- und die TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP-Basis. Insgesamt liegt Q_O in einem Bereich zwischen -2.00 fm^2 und -2.15 fm^2 für die untersuchten Basissätze.

Mit diesen kalibrierten Q_O wurden die C_Q für die oben beschriebenen Methode/Basissatz//Struktur-Kombinationen berechnet. In Tabelle 5.7 sieht man die Abhängigkeit der C_Q von Struktur und Methode. Durch die Kalibrierung der C_Q sind erwartungsgemäß nur kleine Abweichungen der berechneten Werte vom Experiment erkennbar. Alle Methode//Struktur-Kombinationen geben die beiden Gruppen der experimentellen C_Q (5.10 MHz ; 5.14 MHz) und (5.28 MHz ; 5.39 MHz) richtig wieder. Die genaue Reihenfolge der experimentellen C_Q wird jedoch nur durch die HF//obsd.-Kombination wiedergegeben. Bei allen anderen Methode//Struktur-Kombinationen ist der berechnete Wert für C_Q am Atom O_3 größer als am Atom O_1 , im Gegensatz zum Experiment. Der experimentelle Unterschied

Tabelle 5.7: C_Q (MHz) für Faujasit und α -Quarz: HF/Shell4//„HF“, Abhängigkeit vom Basissatz

Basis	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	α -Quarz
DZP	5.23	5.31	5.15	5.31	5.18
IGLO-II	5.22	5.30	5.16	5.31	5.20
T(O)DZP	5.21	5.30	5.15	5.31	5.20
TZP	5.20	5.30	5.18	5.30	5.19
III ₃ -DZP	5.22	5.32	5.18	5.27	5.19
Basis B ¹	5.21	5.31	5.16	5.29	5.19
exp.	5.10	5.39	5.14	5.28	5.27

¹)TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZPTabelle 5.8: C_Q (MHz) für Faujasit und α -Quarz: Abhängigkeit von der Methode und der Struktur, Shell4, Basis T(O)DZP

Methode//Struktur	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	α -Quarz
HF//obsd.	5.09	5.34	5.10	5.33	5.32
HF//„DFT“	5.19	5.33	5.14	5.34	5.17
HF//„HF“	5.21	5.30	5.15	5.31	5.20
hline DFT//obsd.	5.18	5.32	5.11	5.31	5.31
DFT//„DFT“	5.19	5.31	5.14	5.33	5.30
DFT//„HF“	5.21	5.26	5.15	5.30	5.26
exp.	5.10	5.39	5.14	5.28	5.27

der C_Q von 0.04 fm² zwischen O₁ und O₃ kann mit den hier verwendeten Berechnungsmethoden nicht aufgelöst werden.

Tabelle 5.8 zeigt die C_Q für HF//„HF“ mit verschiedenen Basissätzen. Mit den kalibrierten Q_O -Werten für jeden Basissatz sieht man innerhalb dieser Methode//Struktur-Kombination so gut wie keinen Unterschied zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Basissätze mehr.

5.4.3 Periodische Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten

Gradienten des elektrischen Feldes können außer mit quantenchemischen Methoden auch mit Potentialfunktionen, wie sie zur Strukturoptimierung verwendet werden, berechnet

werden. Die EFG können in diesem Fall sowohl aus periodischen Rechnungen erhalten werden als auch aus Rechnungen mit Cluster-Modellen.

Es soll die Möglichkeit untersucht werden, die mit ab initio-Methoden berechneten C_Q für Clustermodelle in die periodische Umgebung einzubetten. Dazu wurden die EFG für die vier Sauerstoffpositionen des Faujasit auf drei verschiedene Arten bestimmt:

1. mit dem HF parametrisierten Potential für die periodische „HF“-Struktur (HF-Pot/Periodisch//„HF“) – $(C_Q)_{\text{pot/per}}$
2. mit demselben Potential, aber mit einem Clustermodell (HF-Pot/Cluster//„HF“) – $(C_Q)_{\text{pot/clust}}$
3. ab initio mit einem Clustermodell (HF/T(O)DZP/Cluster//„HF“) – $(C_Q)_{\text{HF/clust}}$

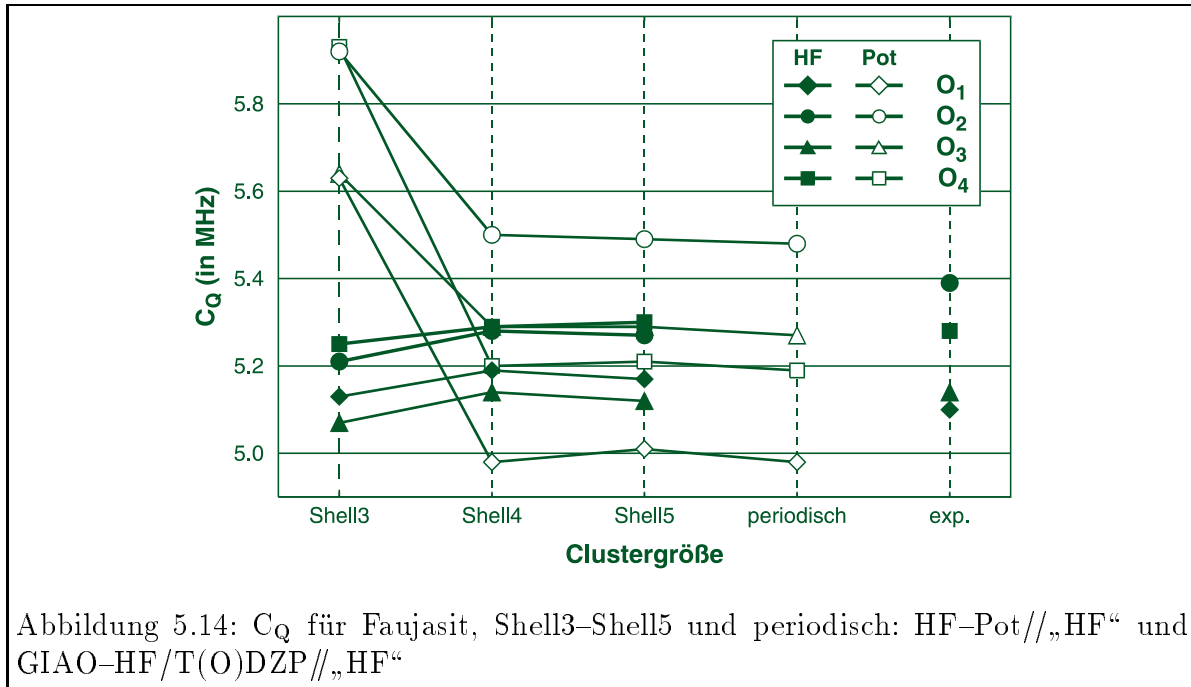
Mit der Berechnung von $(C_Q)_{\text{embed}}$ mit der Gleichung

$$(C_Q)_{\text{embed}} = (C_Q)_{\text{pot/per}} - (C_Q)_{\text{pot/clust}} + (C_Q)_{\text{HF/clust}} \quad (5.1)$$

soll der ab initio-Wert in den periodischen Wert „eingebettet“ werden.

Zuerst wurde das Quadrupolmoment für die periodische Shellmodell-Potential-Rechnung kalibriert. Es ergab sich ein Q_O von -2.525 fm^2 . Mit diesem Wert wurden auch die C_Q der Kombination HF-Pot/Cluster//„HF“ berechnet.

Tabelle 9.22 und Abbildung 5.14 zeigen die C_Q für die periodische Rechnung und für



verschieden große Clustermodelle, mit dem HF-Potential und ab initio berechnet. Die C_Q aus der periodischen Rechnung geben die experimentellen C_Q nicht richtig wieder. Die Clusterrechnungen mit dem Potential sind für Shell4 konvergiert, und zwar genau zu den C_Q der periodischen Rechnung. Das bedeutet, daß mit der Clustergröße Shell4 auch bei

der Berechnung mit dem HF-Potential eine Konvergenz der Werte an die Genauigkeit der Rechenmethode erreicht ist. Eine „Einbettung“ nach Gleichung 5.1 ist somit überflüssig und auch gar nicht möglich, denn die Differenz von $(C_Q)_{\text{pot/per}}$ und $(C_Q)_{\text{pot/clust}}$ ist nahezu Null.

5.5 Untersuchung der chemischen Verschiebung und der Quadrupolkopplungskonstanten in Coesit

Coesit ist eine der wenigen SiO_2 -Modifikationen, an welchen experimentelle ^{17}O -chemische Verschiebungen gemessen wurden und auch eine Zuordnung der auftretenden Signale zu den Sauerstoffpositionen erfolgte [33]. Die Zuordnung zu den Sauerstoffpositionen basiert auf den integrierten Intensitäten der fünf Signale und auf einer empirischen Korrelation zwischen C_Q und dem Si-O-Si-Winkel [130].

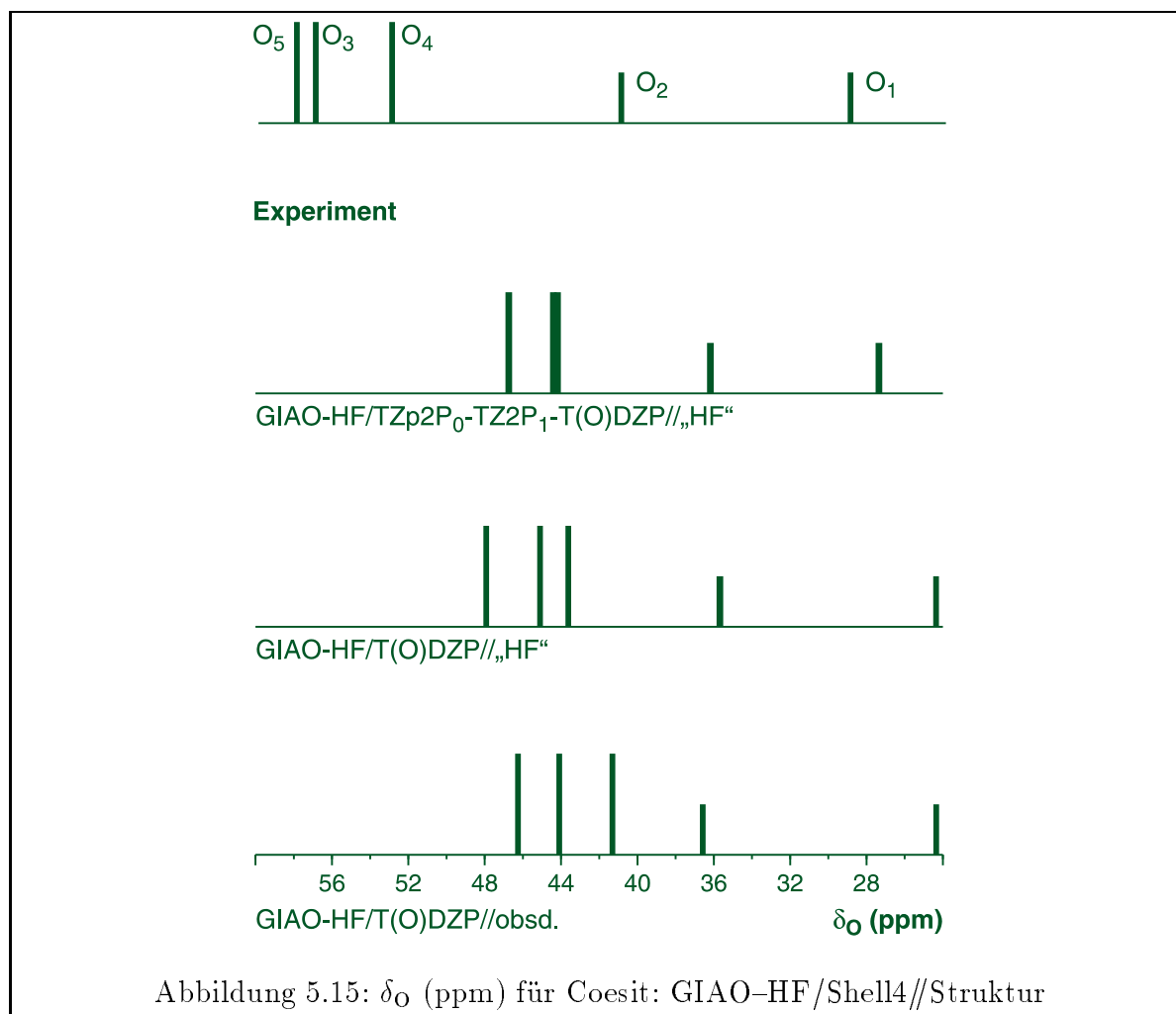
Aus diesem Grund wurden für Coesit quantenchemische Berechnungen der chemischen Verschiebung und der Quadrupolkopplungskonstanten durchgeführt, um zu untersuchen, ob die gefundene Zuordnung mit Hilfe der Rechnungen reproduziert werden kann.

Coesit weist fünf Sauerstoffpositionen in einem Intensitätsverhältnis von 1:1:2:2:2 im Gitter auf. Aus den experimentellen MAS- und DAS-Spektren wurden die fünf Signale, die C_Q und die Asymmetrieparameter erhalten, wie in der dritten Spalte der Tabelle 9.23 ersichtlich ist. Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit der GIAO-HF-Methode an der „HF“-Struktur und an der beobachteten Struktur [100] durchgeführt. Es wurden Shell4-Modelle ausgeschnitten, der Basissatz war der Standardbasissatz T(O)DZP für beide Strukturen, für die „HF“-Struktur wurde außerdem mit der TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP-Basis gerechnet. Als Referenz wurde α -Quarz verwendet. Die C_Q und Asymmetrieparameter wurden ebenfalls berechnet, für die C_Q der „HF“-Struktur wurde durch Kalibrierung an die experimentellen Daten ein Quadrupolmoment Q_O von -2.148 fm^2 für den Basissatz T(O)DZP erhalten, für den Basissatz TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP ergab sich ein Q_O von -2.131 fm^2 . Für die experimentelle Struktur wurde ein Q_O von -2.235 fm^2 berechnet.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in der Tabelle 9.23 und in Abbildung 5.15 zu sehen. Für beide Strukturen und beide Basissätze entspricht die Zuordnung sowohl der chemischen Verschiebungen als auch der C_Q und η derjenigen der semiempirischen Methode. In der Abbildung ist für alle Rechnungen eine systematische Abweichung der berechneten chemischen Verschiebungen von den experimentellen Werten zu erkennen. Außerdem ist die Differenz zwischen kleinstem und größtem Signal der berechneten NMR-Spektren mit ca. 24 ppm wesentlich kleiner als im Experiment (ca. 30 ppm). Das kann mehrere Ursachen haben: Zum einen könnte die Qualität der Strukturen nicht hoch genug sein. Allerdings wurde für das ^{29}Si -NMR-Spektrum für beide Strukturen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden (4.1), was diese Möglichkeit weitgehend ausschließt. Auch die Qualität des gemessenen ^{17}O -NMR-Spektrums kann eine Ursache sein.

Die berechnete Reihenfolge der Signale mit stimmt jedoch in allen Fällen dem Experiment überein, die Zuordnung wird für alle Rechnungen analog zu der des Experimentes gefunden.

Dieses Ergebnis bestätigt, daß eine Zuordnung der kristallographisch unterscheidbaren Sauerstoffatome zu den auftretenden ^{17}O -NMR-Signalen mittels quantenchemischer Rechnungen möglich ist. Auch für Experimente, bei denen die Zuordnung nicht bekannt ist, können die Rechnungen herangezogen werden.



6 Untersuchung der Struktur, des NMR–Spektrums und der Quadrupolkopplungskonstanten in Ferrierit

Nachdem für den Zeolithen Faujasit die optimale Kombination von Clustergröße, Methode, Struktur, Basissatz und Referenzsubstanz für die genaue Simulation des ^{17}O –NMR–Spektrums gefunden wurde, sollten diese Erkenntnisse auf den Zeolithen Ferrierit angewendet werden.

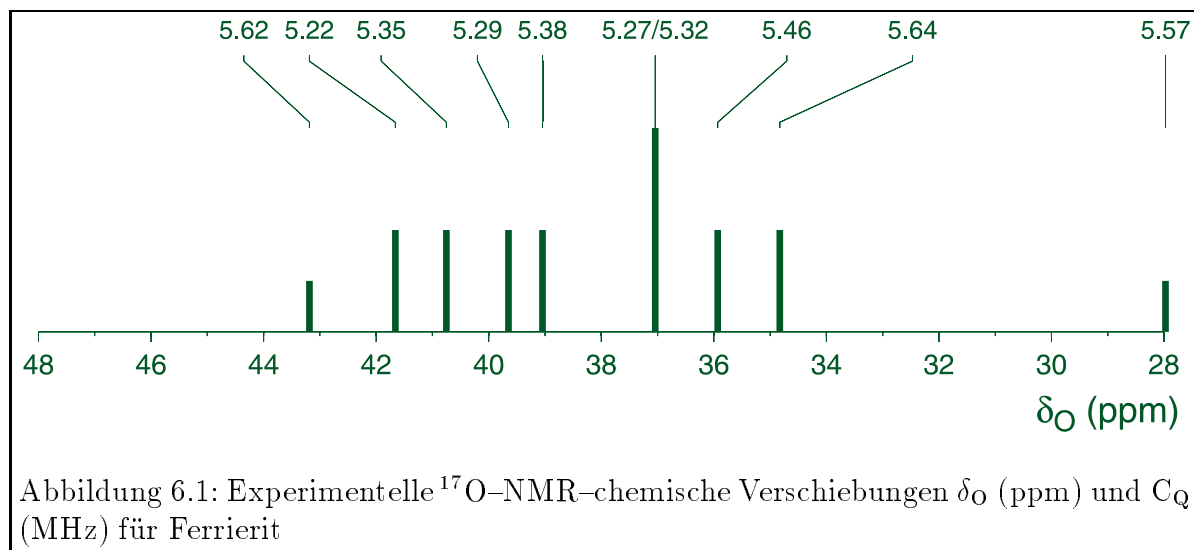
Das „double rotation“ (DOR) Spektrum des Ferrierit wurde bei verschiedenen Feldstärken aufgenommen. Außerdem wurde das ^{17}O –Spektrum mit der „multiple quantum magic angle spinning“ (MQMAS)–Methode aufgenommen. Aus diesen Daten wurden das isotrope ^{17}O –NMR–Spektrum, die Linienform, die Quadrupolprodukte P_Q und die η –Werte erhalten.

Es ergeben sich fünf Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:4:4:8:1. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit der Raumgruppe $Pn\bar{n}m$, welche zehn Sauerstoffatome aufweist, zwei mit einer Multiplizität von 4 und acht mit einer Multiplizität von 8 [131].

Das experimentelle ^{17}O –NMR–Spektrum für Ferrierit mitsamt den C_Q ist in Tabelle

Tabelle 6.1: experimentelle ^{17}O –NMR–chemische Verschiebungen und C_Q von Ferrierit

δ_O (ppm)	43.1	41.6	40.7	39.6	39.0	37.0	37.0	35.9	34.8	28.0
C_Q (MHz)	5.62	5.22	5.35	5.29	5.38	5.27	5.32	5.46	5.64	5.57



6.1 und in Abbildung 6.1 zu sehen. Es wurden zehn Signale aufgelöst, die Strichlänge repräsentiert das Intensitätsverhältnis der Signale. Das muß jedoch nicht bedeuten, daß die Struktur zehn Positionen enthält, denn bei der Interpretation des Spektrums fließt die Information über die Anzahl der Positionen mit ein. Bei diesem Spektrum wurde von

zehn Sauerstoffpositionen ausgegangen und somit wurden auch zehn Signale aufgelöst. Die Quadrupolkopplungskonstanten der einzelnen Sauerstoffatome liegen im Bereich von 5.2 und 5.6 MHz. Sie stehen kaum in einer Beziehung zu den ^{17}O -NMR-Signalen. Man kann jedoch sehen, daß die beiden höchsten C_Q von jeweils 5.6 MHz zu den am niedrigsten verschobenen Signalen gehören.

Die Zuordnung der ^{17}O -NMR-Signale ist wegen der Komplexität des Spektrums und der kleinen Verteilung der Werte für die isotropen chemischen Verschiebungen und der Gradienten des elektrischen Feldes besonders schwierig. Daher sollten wieder Ab initio-Rechnungen durchgeführt werden, um analog zum Faujasit eine Zuordnung zu finden.

6.1 Strukturuntersuchung

Die Struktur des Ferrierit ist mehrfach untersucht worden, sowohl experimentell als auch mit Ab initio-Methoden. Die gefundenen Strukturen unterscheiden sich dabei zum Teil erheblich voneinander. Die Unterschiede liegen hierbei in der Symmetrie der ermittelten Struktur und somit in der Anzahl der kristallographisch unterscheidbaren Silizium- und Sauerstoffpositionen. Es wurden hier fünf Ferrierit-Strukturen verglichen, in Tabelle 6.2 sind sie aufgelistet zusammen mit den zugehörigen Symmetrien. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum

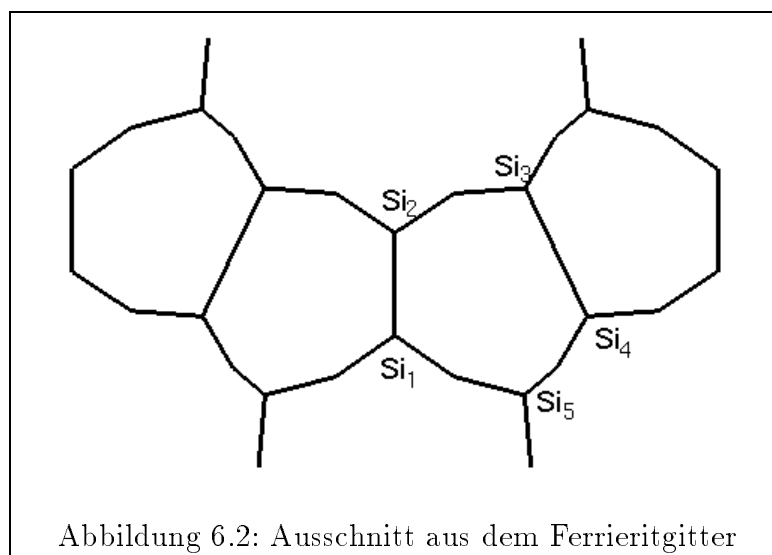
Tabelle 6.2: untersuchte Ferrieritstrukturen und zugehörige Symmetrien

Struktur	Si-Atome	O-Atome	Symmetrie	Lit
LEWIS	5	10	$Pnnm$	[109]
MORRIS	5	10	$Pnnm$	[108]
ATTFIELD	10	18	$P2_1/n$	[132]
„HF“	4	8	$Immm$	
„DFT“	9	18	$P2_1/c$	

von Ferrierit zeigt fünf aufgelöste Signale, für das ^{17}O -NMR-Spektrum wurden zehn Signale aufgelöst. Damit in Übereinstimmung sind die die experimentellen Strukturen von MORRIS et al. und LEWIS et al., die die gleiche Symmetrie besitzen und jeweils fünf Silizium- und zehn Sauerstoffpositionen im Gitter haben.

Die „HF“-Struktur des Ferrierit besitzt eine höhere Symmetrie. Es fallen zwei Siliziumpositionen zusammen, sodaß nur noch vier Silizium- bzw. acht Sauerstoffpositionen unterscheidbar sind.

Die experimentelle Struktur von ATTFIELD und die „DFT“-Struktur besitzen eine erniedrigte Symmetrie gegenüber der LEWIS- und MORRIS-Struktur. Die Positionen von vier Siliziumatomen spalten jeweils in zwei Atome auf, sodaß insgesamt neun Silizium- und damit achtzehn Sauerstoffpositionen ermittelt werden. Die Symmetrien der ATTFIELD-Struktur und der DFT-Struktur unterscheiden sich geringfügig, bei der „DFT“-Struktur ist eine Symmetrieebene mehr vorhanden als bei der ATTFIELD-Struktur. Ein Ausschnitt aus dem Ferrieritgitter ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Siliziumatome sind wie in

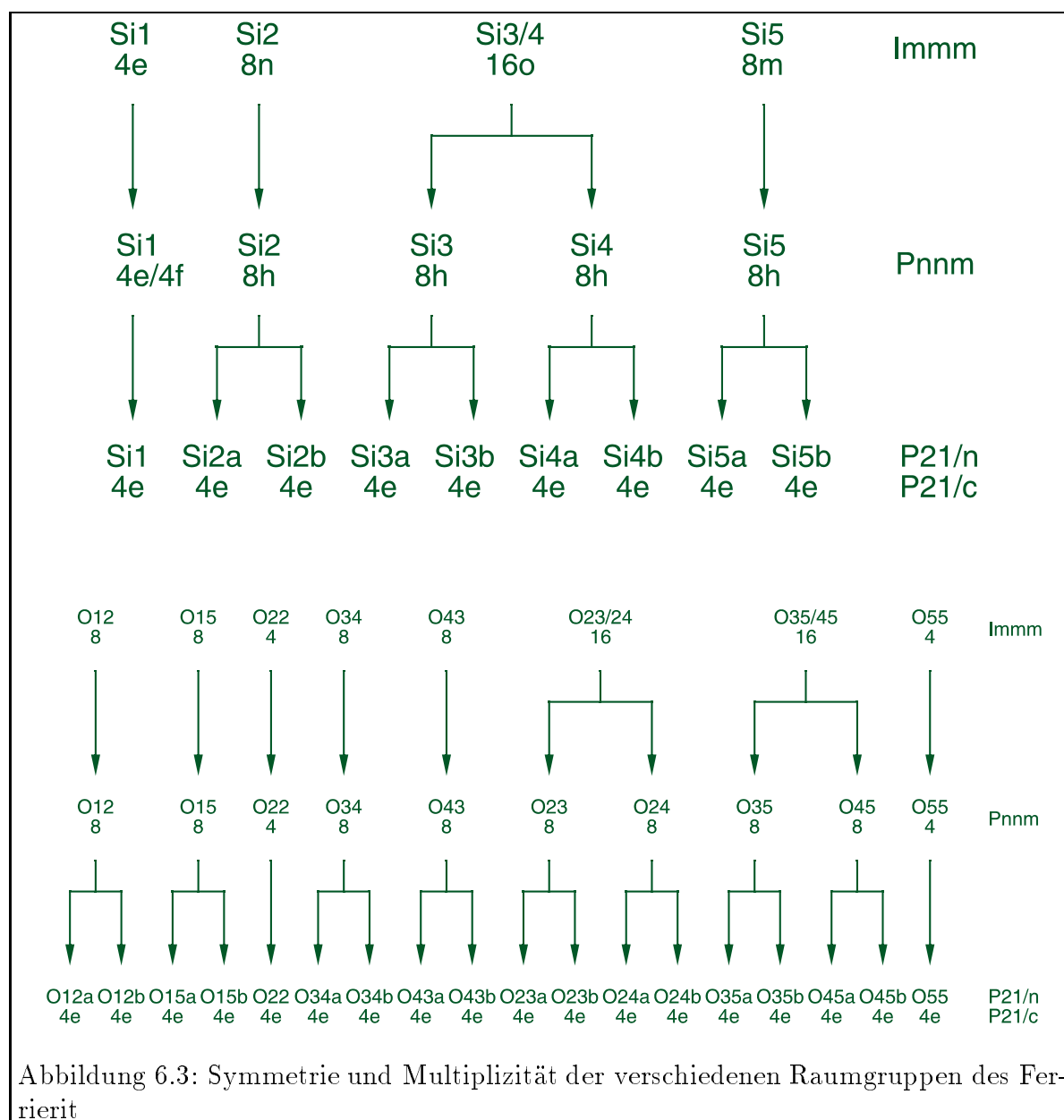


der Abbildung numeriert. Für die „HF“-Struktur fallen Si_3 und Si_4 zu einer Position zusammen. Für die ATTFIELD- und die „DFT“-Struktur spalten die Silizium-Atome Si_2 bis Si_5 in jeweils zwei Positionen auf. Abbildung 6.3 zeigt die Beziehung zwischen den verschiedenen Raumgruppen und der Änderung der Symmetrie und der Multiplizitäten der einzelnen Positionen. Alle Sauerstoffatome werden benannt nach den Siliziumatomen welche sie verbinden, zum Beispiel $\text{Si}_2\text{-O}_{23}\text{-Si}_3$ für die Strukturen mit vier oder fünf Siliziumatomen oder $\text{Si}_{2a}\text{-O}_{23a}\text{-Si}_{3a}$ für die Strukturen mit neun Siliziumatomen. Tabelle 9.24 zeigt die Si-O-Si-Winkel der untersuchten Ferrieritstrukturen. Man sieht, daß die experimentellen Strukturen sich untereinander stärker gleichen als der „HF“- und der „DFT“-Struktur. Insbesondere fällt die Ähnlichkeit zwischen der LEWIS- und der ATTFIELD-Struktur auf. Die beiden Siliziumatome der ATTFIELD-Struktur, die aus einer Siliziumposition der LEWIS-Struktur entstehen, zeigen sowohl fast die gleichen Winkel untereinander (Abweichung max. 1 Grad), als auch kaum eine Abweichung von den entsprechenden Winkeln der LEWIS-Struktur.

Die Si-O-Si-Winkel der „HF“-Struktur sind zum großen Teil größer als die der experimentellen Strukturen. Die Positionen O_{23} und O_{24} sowie O_{35} und O_{45} fallen jeweils zu einer Position zusammen, was man an den gleichen Winkeln erkennen kann.

Die Si-O-Si-Winkel der „DFT“-Struktur weichen bis zu 20 Grad von denen der experimentellen Strukturen ab. Außerdem ist hier der Unterschied in den Winkeln bei den aufgespalteten Positionen viel größer.

Ein Vergleich der Genauigkeit der experimentellen Ferrieritstrukturen kann anhand der Genauigkeit in den Bindungswinkeln vorgenommen werden. Die Fehler für die LEWIS- und die MORRIS-Struktur sind in Klammern in Tabelle 9.24 angegeben und zeigen deutlich, daß die LEWIS-Struktur genauer als die MORRIS-Struktur ist. Die ATTFIELD-Struktur ist der LEWIS-Struktur sehr ähnlich, bis auf die Symmetrierniedrigung. Das bedeutet, auch die ATTFIELD-Struktur ist genauer als die MORRIS-Struktur. Dies resultiert daraus, daß MORRIS et al. eine Pulverprobe für die Messungen verwendeten, LEWIS et al. und ATTFIELD jedoch in der Lage waren, die genauere Einkristalldiffraktionsmethode zu verwenden.



6.2 Untersuchung des ^{29}Si -NMR-Spektrums

Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt wurde, ist die Untersuchung des ^{29}Si -NMR-Spektrums eine weitere Möglichkeit, die Qualität der verwendeten Strukturen festzustellen. Im Unterschied zur ^{17}O -NMR-Spektroskopie ist bei der experimentellen Ermittlung des ^{29}Si -NMR-Spektrums eine Zuordnung der Siliziumpositionen zu den auftretenden Signalen möglich. Wenn man das experimentelle mit den berechneten Spektren vergleicht, erhält man daraus ein Indiz für die Güte der verwendeten Strukturen.

Tabelle 9.25 und Abbildung 6.4 zeigen die Ergebnisse der Rechnungen und das experimentelle Spektrum sowie die Ab initio-Spektren als Strichspektren dargestellt.

Im experimentellen Spektrum erkennt man zwei Gruppen von Signalen, eine höherver-

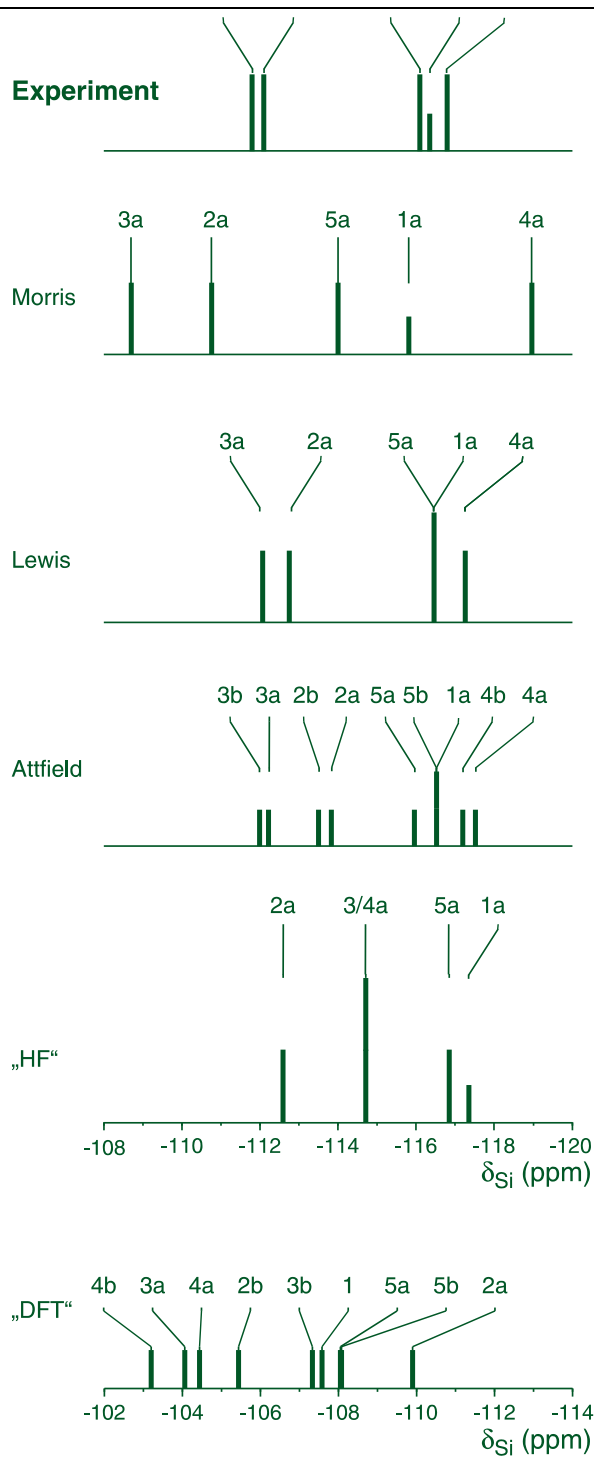


Abbildung 6.4: δ_{Si} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3, verschiedene Strukturen

schobene Gruppe mit zwei Signalen um -112 ppm und eine niedriger verschobene Gruppe mit drei Signalen von -116 ppm bis -117 ppm. Die Ab initio-Spektren wurden berechnet

mit GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur, Referenz war α -Quarz. Durch die Verwendung von α -Quarz als Referenz weicht, anders als in Abschnitt 4.2, wo Orthokieselsäure als Referenz verwendet wurde, das berechnete Spektrum auch mit den experimentellen Strukturen nur um 0.5 ppm systematisch vom experimentellen ^{29}Si -NMR-Spektrum ab. Die experimentelle MORRIS-Struktur gibt alle Signale in der richtigen Reihenfolge wieder. Jedoch ist die Lage der Signale sehr verschieden von der des experimentellen Spektrums. Mit der LEWIS-Struktur wird ebenso die Zuordnung der Signale richtig wiedergegeben. Zusätzlich werden auch die beiden Signalgruppen richtig abgebildet. Das berechnete Spektrum gibt mit dieser Struktur sehr genau das Experiment wieder.

Das Spektrum mit der ATTFIELD-Struktur zeigt erwartungsgemäß neun Signale. Die Signale der Siliziumatompaare a und b zeigen für alle Paare lediglich Abweichungen von maximal 0.5 ppm voneinander. Das Spektrum ähnelt sehr dem der LEWIS-Struktur. Da sich diese beiden Strukturen in den Strukturparametern sehr ähneln, war diese Übereinstimmung der ^{29}Si -NMR-Signale zu erwarten. Die Zuordnung der Signale wird ebenso wie bei der LEWIS-Struktur richtig wiedergegeben.

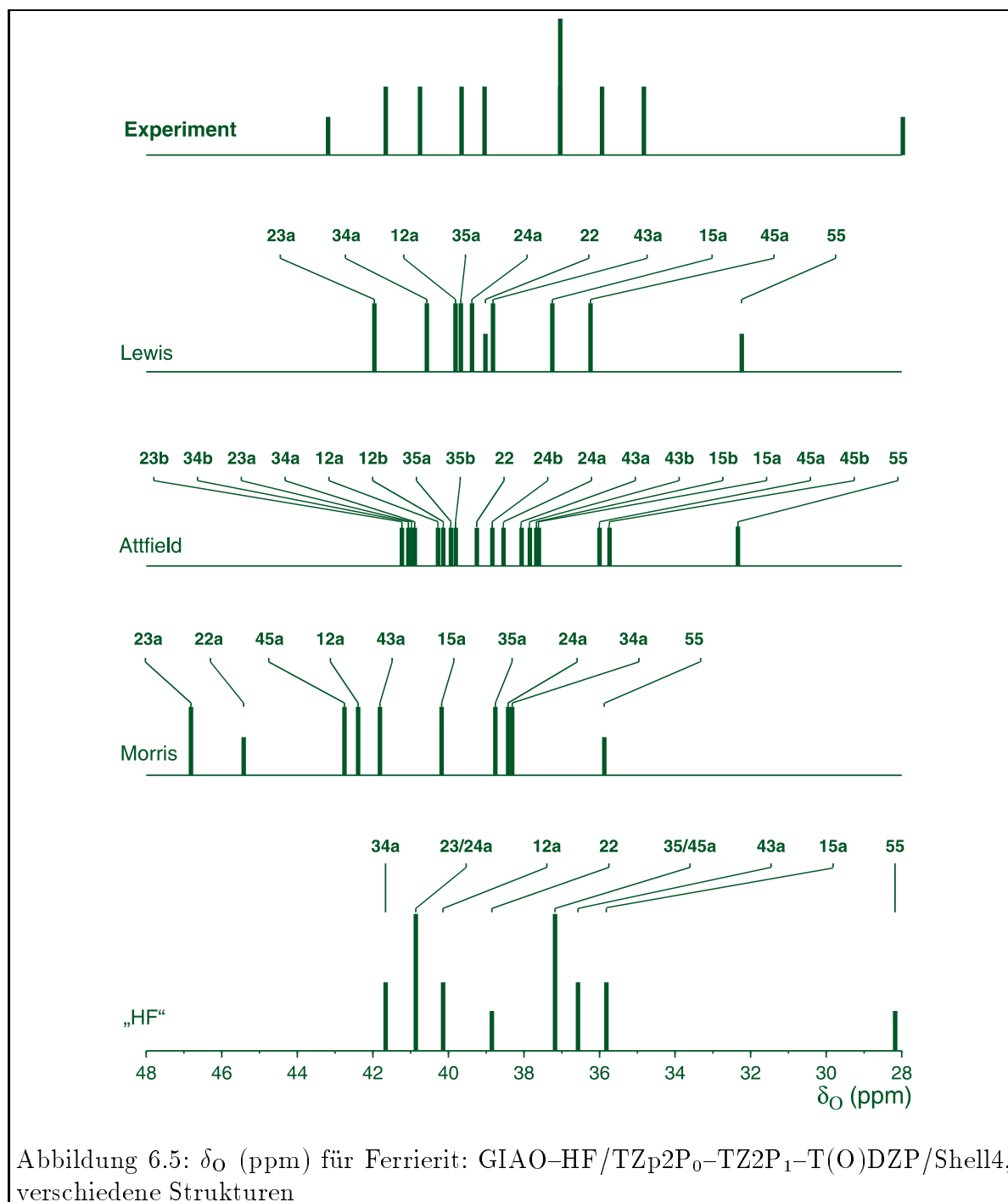
Bei der Betrachtung der „DFT“-Struktur wurde bereits festgestellt, daß sich die Si-O-Si-Winkel der Paare um bis zu 20 Grad unterscheiden. Diese Unterschiede spiegelt das ^{29}Si -NMR-Spektrum wider. Die Signale der Paaratome liegen um bis zu 5 ppm auseinander. Das Spektrum bekommt dadurch ein völlig anderes Aussehen als das der LEWIS- und der ATTFIELD-Struktur. Die experimentell gefundene Zuordnung wird nicht mehr wiedergegeben. Aus diesem Grund wird die „DFT“-Struktur bei weiteren Untersuchungen nicht mehr in Betracht gezogen.

Die „HF“-Struktur ergibt für die nicht entarteten Siliziumpositionen (Si_1 , Si_2 , Si_5) eine chemische Verschiebung, die nur um ca. 0.5 ppm vom experimentellen Wert abweicht. Das Signal für die zusammenfallenden Positionen 3 und 4 (-114.7 ppm) ergibt ungefähr den Mittelwert der beiden experimentellen Signale (-111.8 ppm und -116.8 ppm).

Der Vergleich zeigt, daß die LEWIS- und die ATTFIELD-Strukturen für eine Simulation von NMR-Spektren recht gut geeignet sind. Auch die „HF“-Struktur eignet sich zur Simulation für diejenigen Signale, die nicht entartet sind.

6.3 Untersuchung des ^{17}O -NMR-Spektrums und der Quadrupolkopplungskonstanten (C_Q)

Zunächst wurden die ^{17}O -NMR-chemischen Verschiebungen mit den drei experimentellen Ferrieritstrukturen und mit der „HF“-Struktur berechnet. Die Methoden- und Basissatz-Kombination GIAO-HF/TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP/Shell4//Struktur wurde verwendet, Referenzsubstanz war α -Quarz. Die C_Q wurden mit den in Abschnitt 5.4.2 kalibrierten Quadrupolmomenten Q_O und den EFG berechnet. Q_O für die „HF“-Struktur ist -2.049 fm², für die experimentellen Strukturen beträgt Q_O -2.222 fm². Tabellen 9.26 und 9.27 zeigen die berechneten chemischen Verschiebungen, C_Q und η für alle untersuchten Strukturen. In Abbildung 6.5 werden zunächst die simulierten Strichspektren aller Ferrieritstrukturen mit dem experimentellen ^{17}O -NMR-Spektrum verglichen. Einige allgemeine Beobachtungen können aus dieser Abbildung gewonnen werden:



- Die berechnete chemische Verschiebung hängt in starkem Maße von der verwendeten Struktur ab.
- Die Differenz zwischen niedrigster und höchster chemischer Verschiebung für alle Rechnungen ist immer geringer als experimentell bestimmt.

- Position O_{55} mit der Multiplizität 4 befindet sich für jedes berechnete Spektrum bei der niedrigsten Frequenz. Position O_{22a} , ebenfalls mit der Multiplizität 4, befindet sich immer im Zentrum der berechneten Spektren.
- Der Bereich der C_Q -Werte ist klein, aber es werden typischerweise die höheren Werte für Signale bei niedrigeren Frequenzen erhalten. Es existiert jedoch keine Korrelation zwischen den berechneten C_Q -Werten und dem Si-O-Si-Winkel (siehe dazu auch Abschnitt 7).

Beim Vergleich des Spektrums der LEWIS-Struktur mit denen der HF-Struktur und der ATTFIELD-Struktur sieht man einen ähnlichen Effekt wie bei den ^{29}Si -NMR-Spektren. Weil die ATTFIELD-Struktur der LEWIS-Struktur sehr ähnlich ist, resultiert daraus auch ein Spektrum, in dem sich die Zuordnung nicht von der der LEWIS-Struktur unterscheidet.

Betrachtet man nun die Spektren der LEWIS- und der „HF“-Struktur und läßt für die Raumgruppe *Immm* die Positionen 23/34a und 35/45a und für die Raumgruppe *Pnnm* die Positionen 23a, 24a, 35a und 45a außer acht, so ist die Zuordnung der verbleibenden Signale zu den Sauerstoffpositionen wiederum identisch.

Das Spektrum der MORRIS-Struktur zeigt dagegen, außer für die kleinste und die größte Verschiebung (O_{55} und O_{23}), eine völlig andere Zuordnung.

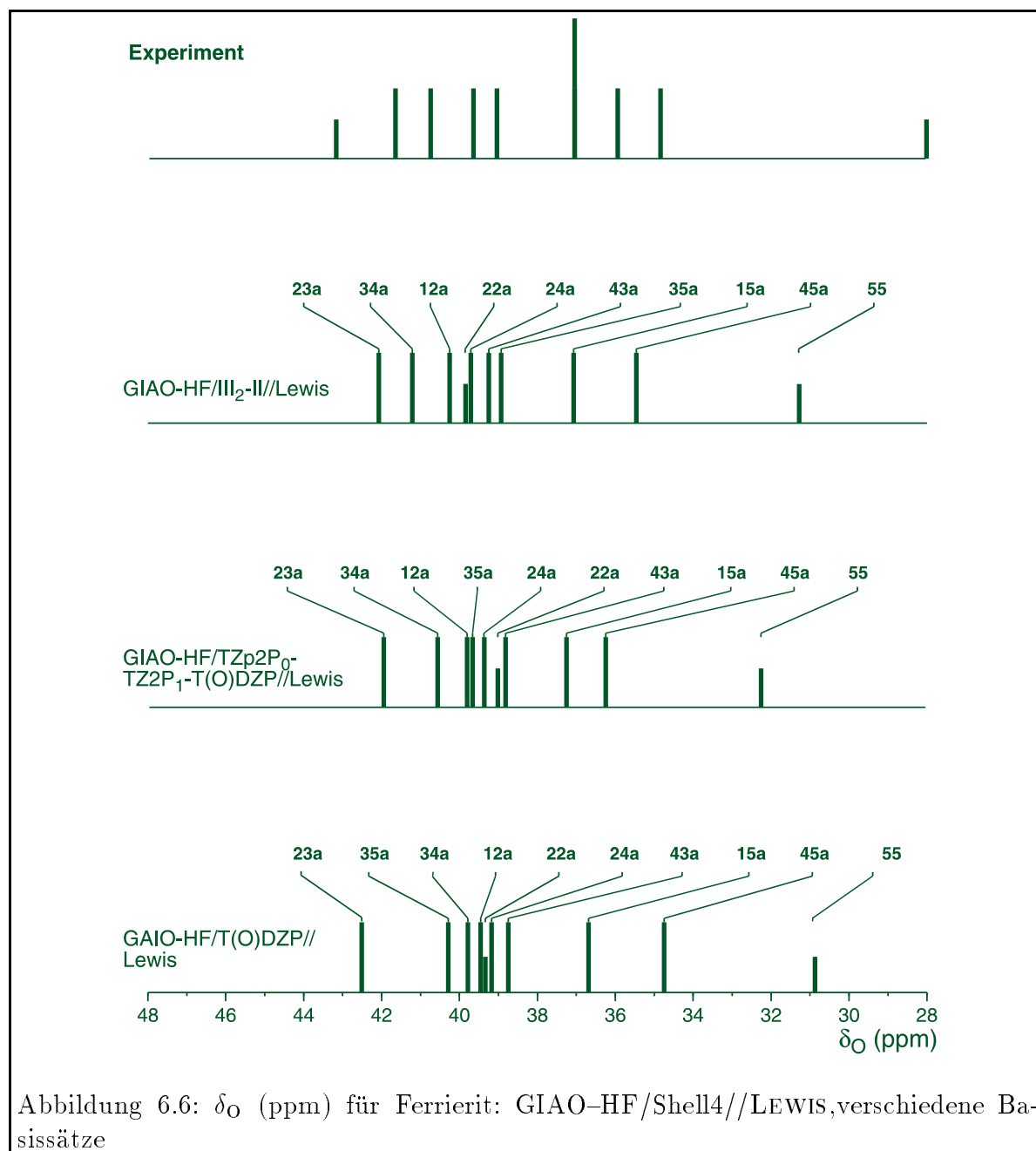
Alle diese Daten sind in Übereinstimmung mit der experimentellen Zuordnung des Signals mit einer Multiplizität von 4 bei 28 ppm zu O_{55} , aber das andere Signal mit der Multiplizität von 4 ist schwierig zuzuordnen. Entsprechend der relativen Intensitäten der Signale im isotropen Spektrum des MQMAS-Experimentes würde das Signal ganz links bei 43 ppm zu O_{22} zugeordnet werden. Keines der berechneten Spektren zeigt diese Zuordnung. Jedoch ist zum einen der Fehler bei den integrierten Intensitäten für die kleineren Signale größer und zum anderen gibt die Simulation des anisotropen Spektrums ein etwas anderes Intensitätsverhältnis von 1:4:3:8:1, welches mit der Zuordnung von O_{22} im Zentrum des Spektrums konsistent wäre.

Ausgehend von diesen Resultaten ist es klar, daß es nicht möglich ist, eine vollständige Zuordnung des Spektrums vorzunehmen. Die Rechnungen reproduzieren das experimentelle Spektrum nicht so gut, wie es bei der Untersuchung des ^{17}O -NMR-Spektrums von Faujasit der Fall war.

Dies ist darin begründet, daß bei Ferrierit eine größere Anzahl von Signalen in einem etwa gleich großen Verschiebungsbereich wie bei Faujasit auftreten und daß die C_Q -Werte der einzelnen Signale sehr ähnlich sind. Im Zentrum des Spektrums befinden sich sechs Signale in einem Bereich von 2 ppm. Die Genauigkeit, die für die Auflösung dieser Signale benötigt würde, kann mit den hier verwendeten Rechenmethoden nicht erreicht werden. Auch mit den berechneten C_Q -Werten ist es nicht möglich, die experimentellen Signale zuzuordnen.

Jedoch kann man davon ausgehen, daß mit den berechneten Spektren der LEWIS- und der ATTFIELD-Struktur die Positionen zumindest in den Randbereichen des Spektrums sicher zugeordnet werden können. Um Sicherheit über die Zuordnung dieser Signale zu erhalten, wurden mit der LEWIS-Struktur verschiedene andere Rechnungen durchgeführt:

1. Die Untersuchung der Basissatzabhängigkeit der chemischen Verschiebung. Es wurden zusätzlich zur TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP-Basis noch die Basissätze III₂-II und T(O)DZP untersucht.
2. Berechnung der chemischen Verschiebung für Shell5-Cluster.
3. Einbeziehung der Elektronenkorrelation durch GIAO-DFT-Rechnungen mit der Basis TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP.



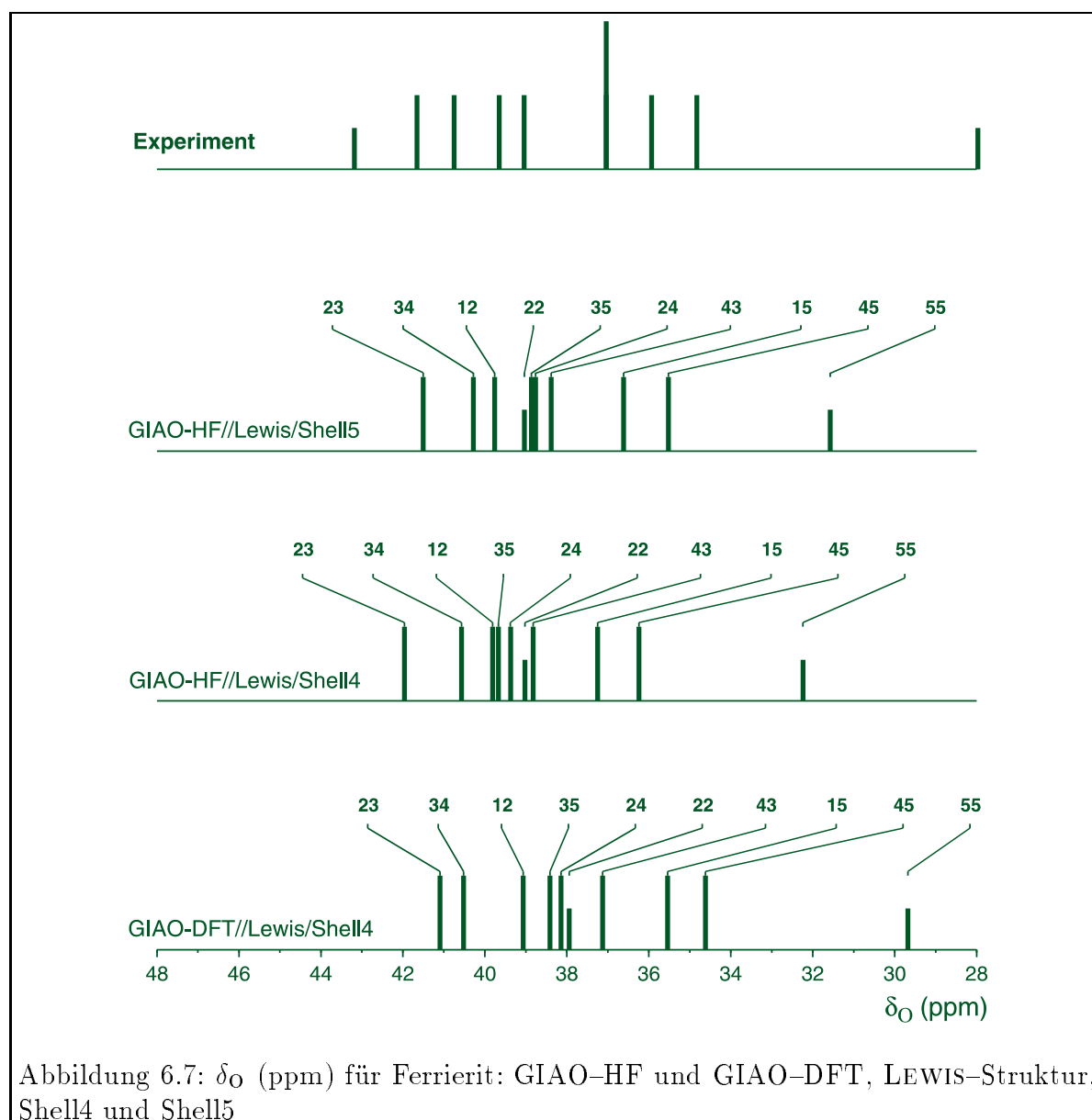


Tabelle 9.28 und Bild 6.6 zeigen die Ergebnisse für die verschiedenen Basissätze. Mit der größten Basis III₂-II erhält man für die Signale an den Enden des Spektrums die gleiche Zuordnung wie für die TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP-Basis. Auf der rechten Seite sind das die Positionen O₅₅, O_{45a} und O_{15a}, auf der linken Seite O_{23a}, O_{34a} und O_{12a}. Im Zentrum des Spektrums sind die Zuordnungen verschieden.

Mit der kleineren Basis T(O)DZP wird auf der linken Seite nur für das Signal ganz außen die gleiche Zuordnung gefunden.

Tabelle 9.29 und Abbildung 6.7 zeigen die Ergebnisse für den Shell5-Cluster und für die GIAO-DFT-Rechnung. Für die GIAO-DFT-Rechnung erhält man genau die gleiche Zuordnung wie für die GIAO-HF-Rechnung, mit dem größeren Cluster ist die Zuordnung geringfügig verschieden von der bei Shell4.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die ^{17}O -NMR-chemische Verschiebung in hohem Maße von der verwendeten Struktur abhängt und daß, mit genügend großem Cluster und Basissatz, die Abhängigkeit von diesen Parametern nicht signifikant ist. Mit der LEWIS-Struktur, die anhand verschiedener Indizien als die exakteste erkannt wurde, kann man durch die Berechnung der chemischen Verschiebung fünf der zehn experimentellen Signale sicher zuordnen, O_{23a} , O_{34a} , O_{15a} , O_{45a} und O_{55} .

Die berechneten C_Q - und η -Werte sind für die LEWIS- und die ATTFIELD-Struktur in dem gleichen Bereich wie die experimentellen Werte. Für die MORRIS-Struktur ist der Bereich der C_Q -Werte ein viel größerer als im Experiment. Auch wenn diese Daten nicht direkt zur Zuordnung der Signale herangezogen werden können, so zeigt sich doch auch hier, daß die LEWIS-Struktur Ergebnisse liefert, die nahe am Experiment liegen.

7 Vergleich der ^{17}O -NMR-Spektren und C_Q für alle untersuchten SiO_2 -Modifikationen

In diesem Abschnitt sollen die ^{17}O -NMR-Spektren und Quadrupolkopplungskonstanten von Faujasit, Coesit, Ferrierit und α -Quarz verglichen werden. Für alle diese Zeolithe und dichten SiO_2 -Modifikationen existieren berechnete Quadrupolkopplungskonstanten C_Q und ^{17}O -NMR-Spektren mit der GIAO-HF/Shell4//„HF“-Methode mit zwei verschiedenen Basissätzen, T(O)DZP und TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP.

In Abbildung 7.1 wurden die mit der Methode HF/T(O)DZP/Shell4//obsd. berechne-

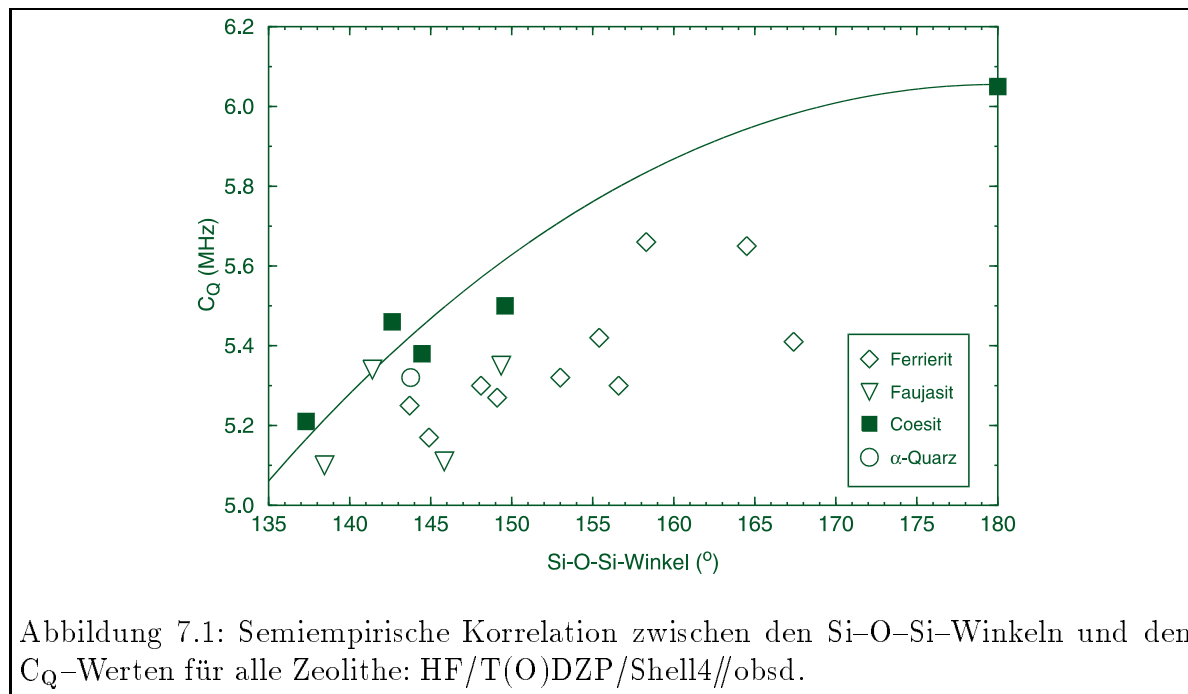
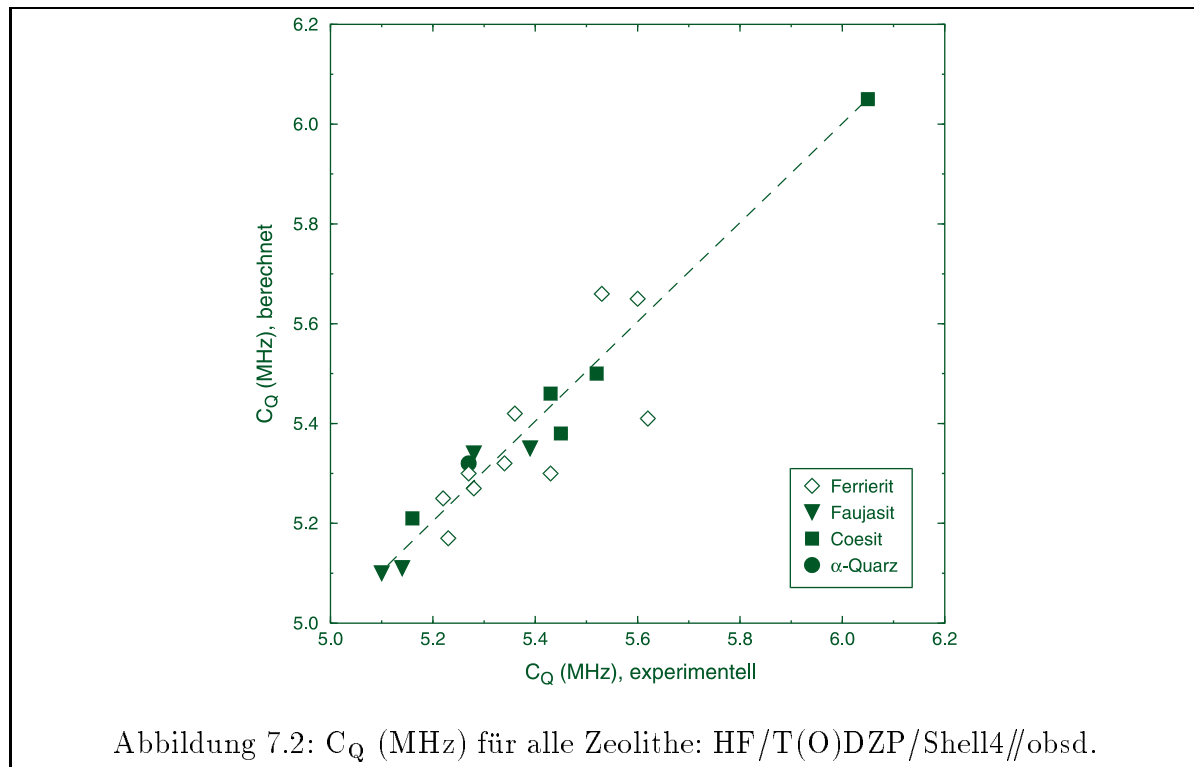


Abbildung 7.1: Semiempirische Korrelation zwischen den Si-O-Si-Winkeln und den C_Q -Werten für alle Zeolithe: HF/T(O)DZP/Shell4//obsd.

ten C_Q -Werte gegen die Si-O-Si-Winkel der experimentellen Strukturen aufgetragen. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine modifizierte Version des TOWNES-DAILEY-Modells [28], welche GRANDINETTI et al. für die Zuordnung der experimentellen Daten des Coesit verwendeten [33]. Die berechneten C_Q -Werte für Coesit (gefüllte Symbole) entsprechen demzufolge diesem Modell. Jedoch kann mit Faujasit, Ferrierit und α -Quarz dieses Modell nicht bestätigt werden. Tendenziell erhöht sich der C_Q -Wert mit steigendem Si-O-Si-Winkel, jedoch ist die Streuung der Werte sehr groß.

In Abbildung 7.2 sind die berechneten gegen die experimentellen C_Q -Werte aufgetragen. Für Ferrierit (ungefüllte Symbole) wurde hier die in der Rechnung gefundene Zuordnung verwendet, die mit großer Unsicherheit behaftet ist. Die Korrelation für Faujasit, Coesit und α -Quarz ist recht gut, der Korrelationskoeffizient r beträgt 0.98. Für Ferrierit ist die Streuung der Werte viel größer, $r = 0.8$. Zur Zuordnung der Signale ist diese Korrelation nicht geeignet, die Streuung der Werte ist zu groß.

Die Qualität der berechneten ^{17}O -NMR-Spektren soll nun verglichen werden, analog zu der Vorgehensweise bei den untersuchten ^{29}Si -NMR-Spektren in Abschnitt 4. Es wurde



eine Korrelation zwischen den experimentellen und den berechneten Spektren mit der Gleichung

$$\delta_{\text{O}}(\text{pred.}) = \delta_{\text{O}}(\text{obsd.}) + \Delta\delta_{\text{O}} \quad (7.1)$$

aufgestellt. Für Faujasit, Coesit und α -Quarz wurden die „HF“-Strukturen verwendet. Für Ferrierit wurde die LEWIS-Struktur verwendet, für beide untersuchten Basissätze wurde für Ferrierit wiederum eine Zuordnung der Signale angenommen, wie sie mit der jeweiligen Rechnung gefunden wurde. Das Ergebnis dieser Korrelation ist in Abbildung 7.3 zu sehen.

Die gestrichelten Linie in beiden Diagrammen stellt den idealen Fall ($\delta_{\text{O}}(\text{pred.}) = \delta_{\text{O}}(\text{obsd.})$) dar, die beiden durchgezogenen Linien in jedem Diagramm repräsentieren die Korrelation nach Gleichung 7.1 zum einen für Coesit und zum anderen für die restlichen Zeolithe. Für Coesit wurde eine eigene Korrelation vorgenommen, weil hier eine systematische Abweichung der berechneten von den gemessenen Daten vorliegt, die wesentlich größer ist als für die anderen Zeolithe. Folgendes ist zu erkennen:

- Zwischen den beiden Basissätzen besteht kein auffälliger Unterschied in der Qualität der Korrelationen. Bei der Berechnung der Korrelation für alle Zeolithe außer Coesit ergibt sich für die T(O)DZP-Basis ein $\Delta\delta_{\text{O}}$ von -1.70 ppm, der Korrelationskoeffizient $r = 0.86$. Für die TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP-Basis beträgt $\Delta\delta_{\text{O}} = -1.51$ ppm, $r = 0.87$. Die größere Basis verbessert geringfügig das Ergebnis.
- Größere Unterschiede zeigen sich zwischen den einzelnen Zeolithen. Während die Daten für Faujasit und Ferrierit recht nahe am Experiment (bzw. an dem experi-

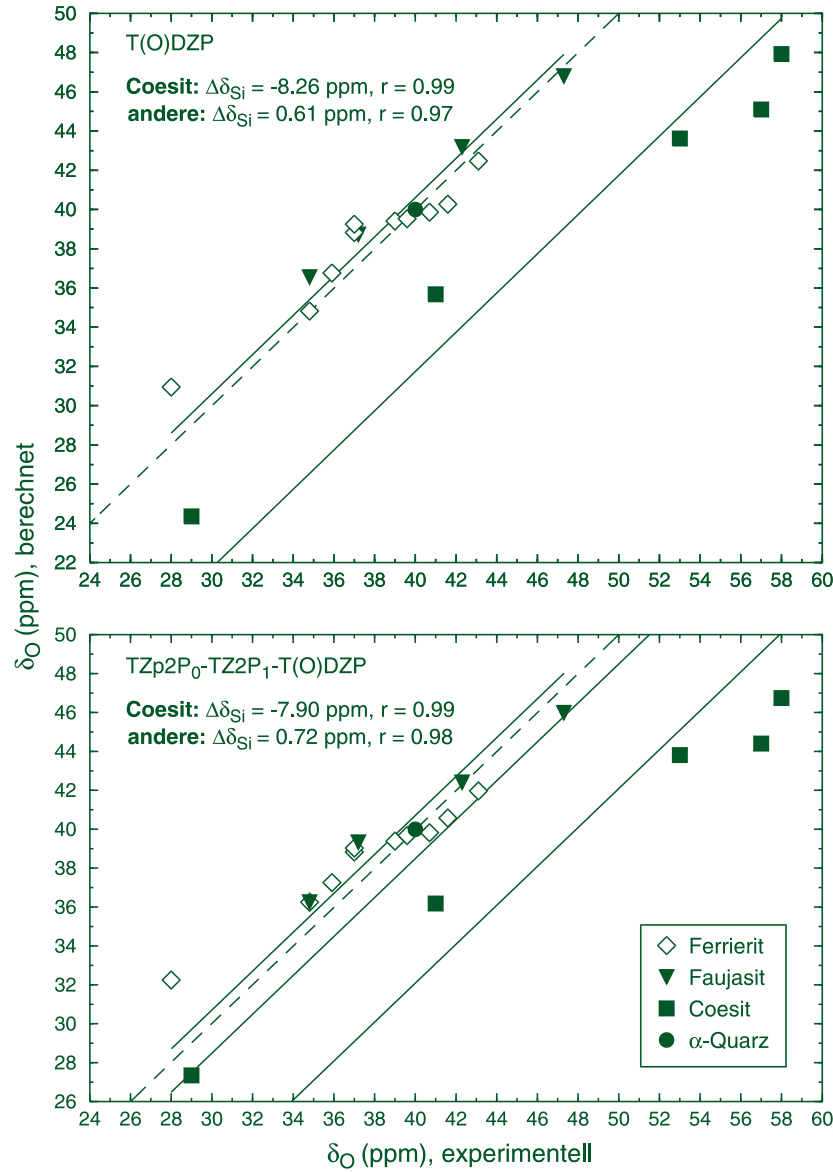


Abbildung 7.3: δ_{O} (ppm) für alle Zeolithe: GIAO-HF/Shell4//Struktur

mentellen Wert von α -Quarz) liegen, zeigen alle berechneten Werte für Coesit eine Abweichung von ca. 7 – 8 ppm vom Experiment. Die Qualität der Korrelation für Coesit ist jedoch recht gut, $\Delta\delta_{\text{O}} = -8.26$ ppm für die T(O)DZP-Basis mit $r = 0.99$, für die TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP-Basis beträgt $\Delta\delta_{\text{O}} = -7.90$ ppm mit $r = 0.99$.

- Die Qualität der Berechnung von ^{17}O -NMR-chemischen Verschiebungen ist mit der von ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen vergleichbar. Jedoch ist der Rechenaufwand für erstere höher (mehr Basisfunktionen, größere Basissätze), um eine solche Qualität zu erreichen.

8 Zusammenfassung

Für die Berechnung von chemischen Verschiebungen in Zeolithen sind quantenchemische Methoden in Verbindung mit einer Clusternäherung anwendbar. Die Clusternäherung stellt einen guten Kompromiß zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit des Ergebnisses dar.

Eine Konvergenz der Ergebnisse für die ^{29}Si -Kerne ist bei Shell3 erreicht, für ^{17}O -Kerne bei einer Größe des Clusters von Shell4.

Experimentelle ^{29}Si -NMR-Spektren werden mit „HF“-optimierten Strukturen im allgemeinen besser wiedergegeben als mit beobachteten Strukturen. Die experimentelle Zuordnung der Signale zu den auftretenden Si-Positionen wird für die meisten Zeolithe mittels der quantenchemischen Rechnungen bestätigt. Es wurde außerdem gezeigt, daß die Qualität der experimentell ermittelten Struktur ausschlaggebend für die Qualität des berechneten Spektrums ist.

Für Zeolith- β wurde mit der linearen Korrelation zwischen dem Hybridisierungsgrad ρ und der experimentellen chemischen Verschiebung eine Zuordnung der Signale gefunden, die leicht von der Zuordnung von VALERIO et al. abweicht. Die Qualität des hier berechneten Spektrums ist höher als in bei VALERIO et al., wenn man die „HF“-Struktur zum Vergleich heranzieht.

Eine „Einbettung“ der Shell3-Clustermodelle in Shell5-Clustermodelle erbringt im Vergleich zu den Shell3-Rechnungen nochmals eine leichte Verbesserung der Ergebnisse für die „HF“-Struktur, diese ist jedoch minimal. So wird durch diese Untersuchung bestätigt, daß die Shell3-Modelle ausreichend konvergierte Werte liefern.

Es ist möglich, mittels quantenchemischer Berechnung von ^{17}O -NMR-Spektren die gemessenen Signale den kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffpositionen zuzuordnen. Dies wurde geschlossen aus der Tatsache, daß bei jeglicher Struktur-, Methoden-, Basissatz- und Referenzsubstanzkombination die gefundene Zuordnung der ^{17}O -NMR-Signale von Faujasit die gleiche ist. Außerdem wurde für Coesit eine übereinstimmende Zuordnung bei einem Vergleich der Signal-Zuordnung anhand der experimentellen CQ-Werte und anhand der Rechnungen gefunden.

Bei der Berechnung des ^{17}O -NMR-Spektrums von Faujasit mit der „HF“- und der „DFT“-Struktur und der GIAO-HF und der GIAO-DFT-Methode (und mit der Standardbasis T(O)DZP) zeigte sich, daß die magnetischen Abschirmungen der „HF“- und der „DFT“-Struktur sich innerhalb einer Methode um ca. 2 – 3 ppm unterscheiden, der Vergleich von HF-GIAO und DFT-GIAO mit der gleichen Struktur ergibt einen Unterschied in den Abschirmungen von 30 – 40 ppm. Die Einbeziehung der Elektronenkorrelation verändert die berechneten magnetischen Abschirmungen demnach erheblich.

Die Wahl der Referenzsubstanz zur Berechnung der chemischen Verschiebung hat einen wesentlichen Einfluß auf die Qualität des Ergebnisses. Bei der Verwendung von Wasser

als Referenz weichen die Ergebnisse für alle Struktur- und Methodenkombinationen um ca. 20 ppm vom Experiment ab. Bei der Verwendung von α -Quarz als Referenz beträgt die Abweichung nur noch wenige ppm, eine weitere Annäherung an die experimentellen Daten ist dann mittels einer Verbesserung des Basissatzes möglich.

Die berechnete ^{17}O -magnetische Abschirmung hängt in starkem Maße vom verwendeten Basissatz ab. Mit steigendem Basissatz zeigt sich eine Verringerung der magnetischen Abschirmungen und schließlich Konvergenz. Der Einfluß des Basissatzes auf die magnetische Abschirmung des untersuchten zentralen Sauerstoffatoms nimmt mit steigender Koordinationssphäre ab. Man benötigt einen hinreichend großen Basissatz am zentralen Sauerstoffatom und an der ersten Siliziumschale, an den äußeren Schalen genügen kleinere Basissätze. Mit Hilfe eines in dieser Arbeit entwickelten gemischten Basissatzes ist es möglich, quantitativ richtige ^{17}O -NMR-chemische Verschiebungen zu berechnen.

Die quantenchemisch berechneten Quadrupolkopplungskonstanten zeigen eine Abhängigkeit von der verwendeten Berechnungsmethode und von der Struktur, jedoch kaum vom Basissatz. Die gefundenen Werte liegen in allen Fällen recht nah am Experiment. Mit einer Vergrößerung der Si-O-Si-Winkel steigen die C_Q -Werte an, jedoch kann man keine mathematische Korrelation finden, die das Verhalten beschreibt. Das bedeutet, die C_Q können nur begrenzt zu Zuordnung der Signale herangezogen werden.

Eine Einbettung von ab initio berechneten C_Q -Werten in periodisch mit einem Potential berechnete Werte ist nicht sinnvoll. Die C_Q , welche für die Clustermodelle bestimmt wurden, sind an die periodisch berechneten C_Q konvergiert. Dieser Umstand bestätigt jedoch, daß die Wahl der Clustermodelle legitim ist.

Die Untersuchung des komplexeren Zeolithen Ferrierit stößt an die Grenzen der GIAO-HF-Methode. Die Zuordnung der Signale zu den Sauerstoffpositionen ist hier nur teilweise möglich, da die Signale zum Teil sehr dicht beieinander liegen, die kleinste Differenz zwischen zwei Signalen ist kleiner als 1 ppm. Die verwendeten experimentellen Strukturen sind von unterschiedlicher Qualität, was eine unterschiedliche Zuordnung zur Folge hat. Auch bei Verwendung verschiedener Basissätze, größerer Cluster oder der GIAO-DFT-Methode ergibt sich jeweils eine leicht abweichende Zuordnung. Somit kann nur von fünf der zehn im Experiment aufgelösten Signale eine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

Tendenziell steigen die berechneten C_Q -Werte mit steigendem Si-O-Si-Winkel an. Jedoch kann keine Korrelation gefunden werden, die diesen Trend beschreibt.

Bei dem Vergleich von berechneten und gemessenen C_Q -Werten ergibt sich für Faujasit, Coesit und α -Quarz eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für Ferrierit ist die Übereinstimmung nicht sehr gut, was für eine Zuordnung der Signale nicht hilfreich ist.

9 Tabellen

Tabelle 9.1: δ_{Si} (ppm) für verschiedene SiO_2 -Modifikationen: GIAO-HF/T(O)DZP//„HF“, steigende Clustergröße, „HF“-Struktur

Silikat		Shell1	Shell2	Shell3	„Shell4“	Literatur
Faujasit		-126.6	-101.2	-108.5	-107.6	-108.4 [99]
Coesit	Si ₁	-130.3	-101.9	-108.7	-109.4	-113.9 [21]
	Si ₂	-119.0	-98.5	-104.6	-104.3	-108.1
Cristobalit		-142.2	-107.2	-114.4	-114.3	-109.9 [111]

Tabelle 9.2: δ_{Si} (ppm) für verschiedene SiO_2 -Modifikationen: GIAO-HF/T(O)DZP//obsd., Shell1 – Shell4

Silikat		Shell1	Shell2	Shell3	„Shell4“	Literatur
Faujasit		-117.7	-96.6	-102.7	-103.4	-108.4
Coesit	Si ₁	-129.6	-101.6	-108.2	-108.2	-113.9
	Si ₂	-118.2	-97.1	-103.2	-102.9	-108.1
Cristobalit		-121.9	-98.9	-104.0	-104.8	-109.9

Tabelle 9.3: δ_{Si} (ppm) für α -Quarz: GIAO-HF/T(O)DZP//Struktur, Shell1 – Shell6

GIAO-HF/Basis//Struktur	Shell1	Shell2	Shell3	Shell4	Shell5	Shell6	Lit.
T(O)DZP//„HF“	-126.0	-102.1	-107.4	-108.0			-107.4 [111]
T(O)DZP//obsd.	-117.3	-97.4	-102.3	-103.2			
DZ//„HF“	-128.5	-101.4	-110.3	-109.8	-109.9	-110.1	
DZ//obsd.	-119.9	-97.3	-105.3	-105.0	-105.1	-104.7	
SV//„HF“	-124.8	-105.7	-112.2	-110.6	-109.9	-110.0	
SV//obsd.	-117.1	-101.3	-107.2	-105.8	-104.6	-104.8	

Tabelle 9.4: δ_{Si} (ppm) für ZSM-5: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

	corr.// obsd.	GIAO-HF// obsd.	GIAO-HF// „HF“	Literatur [27]
Si ₉	-112.9	-107.0	-112.1	-111.7
Si ₁₀	-113.8	-108.3	-112.6	-111.9
Si ₇	-113.8	-108.4	-113.2	-112.7
Si ₁	-114.5	-108.3	-113.2	-112.9
Si ₅	-114.6	-109.3	-114.0	-113.5
Si ₆	-115.0	-109.2	-114.2	-113.5
Si ₁₂	-115.1	-109.5	-114.2	-113.5
Si ₁₁	-116.4	-110.7	-115.5	-115.3
Si ₂	-117.6	-111.4	-115.5	-115.3
Si ₃	-117.1	-111.3	-116.1	-115.3
Si ₄	-117.8	-111.7	-116.4	-116.2
Si ₈	-118.8	-113.1	-116.5	-116.7

Tabelle 9.5: δ_{Si} (ppm) für ZSM-18: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

	corr.// obsd.	GIAO-HF// obsd.	GIAO-HF// „HF“	Literatur [133]
Si ₄	-107.1	-104.6	-105.0	-104.2
Si ₂	-110.7	-107.3	-109.0	-108.9
Si ₃	-111.2	-108.0	-109.8	-108.9
Si ₁	-118.7	-112.5	-112.5	-113.6

Tabelle 9.6: δ_{Si} (ppm) für ZSM-12: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

	corr.// obsd.	GIAO-HF// obsd.	GIAO-HF// „HF“	Literatur [27]
Si ₃	-111.5	-104.1	-112.4	-107.9
Si ₄	-109.1	-102.9	-112.1	-108.6
Si ₆	-110.7	-104.1	-112.1	-109.1
Si ₁	-113.4	-104.5	-114.6	-110.9
Si ₇	-114.2	-109.5	-114.7	-111.4
Si ₅	-114.2	-108.5	-113.9	-112.3
Si ₂	-113.8	-107.9	-115.7	-112.7

Tabelle 9.7: δ_{Si} (ppm) für Theta-1: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

	corr.// obsd.	GIAO-HF// obsd.	GIAO-HF// „HF“	Literatur [27]
Si ₃	-113.4	-105.8	-114.1	-110.6
Si ₁	-113.3	-106.5	-113.6	-112.7
Si ₂	-113.3	-108.9	-113.9	-112.9
Si ₄	-114.4	-109.4	-115.5	-114.2

Tabelle 9.8: δ_{Si} (ppm) für Zeolith- β : GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

$\bar{\rho}$	Literatur [22]	Si-Position	corr.// obsd.	GIAO-HF// obsd.	GIAO-HF// „HF“
0.4546	-111.1	Si ₃	-110.1	-108.0	-111.2
0.4554	-111.3	Si ₄	-110.4	-108.2	-111.6
0.4622	-111.5	Si ₉	-112.0	-110.1	-112.4
0.4633	-111.7	Si ₅	-112.3	-110.9	-112.7
0.4642	-112.1	Si ₆	-112.5	-111.0	-112.6
0.4663	-113.0	Si ₈	-113.0	-111.5	-112.3
0.4702	-113.1	Si ₇	-114.0	-111.6	-113.7
0.4746	-115.6	Si ₁	-115.1	-113.6	-115.0
0.4760	-115.9	Si ₂	-115.4	-113.9	-115.8

Tabelle 9.9: δ_{Si} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur

	corr.// MORRIS	GIAO-HF// MORRIS	GIAO-HF// LEWIS	GIAO-HF// „HF“	Literatur [108]
Si ₃	-112.0	-107.2	-103.7	-114.7	-111.8
Si ₂	-112.8	-107.8	-105.8	-112.6	-112.1
Si ₅	-114.8	-111.6	-109.0	-116.8	-116.1
Si ₁	-115.8	-111.6	-110.9	-117.4	-116.3
Si ₄	-116.1	-112.4	-114.0	-114.7	-116.8

Tabelle 9.10: δ_{Si} (ppm) für alle Zeolithe: Shell3 eingebettet in Shell5

		GIAO–HF//„HF“ DZ/Shell5 embed		GIAO–HF//obsd. DZ/Shell5 embed		Literatur
MFI	Si ₉	-113.9	-111.4	-109.1	-106.2	-111.7
	Si ₁₀	-114.9	-112.4	-110.9	-108.0	-111.9
	Si ₇	-115.2	-112.3	-110.5	-107.5	-112.7
	Si ₁	-112.0	-112.2	-110.3	-107.2	-112.9
	Si ₅	-115.7	-113.0	-111.1	-108.3	-113.5
	Si ₆	-115.7	-113.2	-111.3	-108.1	-113.5
	Si ₁₂	-115.8	-113.2	-111.3	-108.4	-113.5
	Si ₁₁	-117.3	-115.0	-113.3	-110.1	-115.3
	Si ₂	-117.5	-114.7	-113.3	-110.4	-115.3
	Si ₃	-117.7	-115.3	-113.2	-110.4	-115.3
	Si ₄	-118.4	-116.1	-113.9	-111.1	-116.2
	Si ₈	-118.5	-116.0	-115.4	-112.4	-116.7
MEI	Si ₄	-107.2	-104.9	-109.5	-104.6	-104.2
	Si ₂	-111.4	-108.8	-109.4	-107.0	-108.9
	Si ₃	-111.8	-109.4	-109.5	-107.7	-108.9
	Si ₁	-114.4	-112.3	-114.8	-112.5	-113.6
MTW	Si ₃	-114.8	-111.8	-107.6	-104.1	-107.9
	Si ₄	-114.2	-111.4	-105.8	-102.5	-108.6
	Si ₆	-114.4	-111.5	-107.4	-104.1	-109.1
	Si ₁	-116.4	-114.0	-107.6	-104.5	-110.9
	Si ₇	-116.7	-114.1	-112.5	-109.1	-111.4
	Si ₅	-116.8	-114.3	-112.3	-109.2	-112.3
	Si ₂	-117.4	-114.4	-111.1	-107.7	-112.7

δ_{Si}	(ppm)	für	alle	Zeolithe:	Shell3	eingebettet	in	Shell5	(Fortsetzung)	
				GIAO-HF//„HF“		GIAO-HF//obsd.			Literatur	
				DZ/Shell5	embed	DZ/Shell5	embed			
TON	Si ₃		-115.9		-113.2		-108.5		-105.3	-110.6
	Si ₁		-115.8		-113.1		-111.6		-106.6	-112.7
	Si ₂		-116.8		-114.2		-111.9		-109.7	-112.9
	Si ₄		-117.3		-114.8		-112.9		-109.2	-114.2
FAU			-110.9		-108.5		-105.1		-103.8	-108.4
QUA			-109.9		-107.0		-105.1		-102.1	-107.4
BEA	Si ₃		-113.1		-110.8		-109.5		-107.4	-111.1
	Si ₄		-113.2		-111.0		-109.5		-107.5	-111.3
	Si ₉		-113.0		-110.4		-111.6		-109.3	-111.5
	Si ₅		-113.7		-111.3		-112.5		-110.5	-111.7
	Si ₆		-113.5		-111.0		-112.6		-110.4	-112.1
	Si ₈		-113.4		-112.0		-113.4		-110.9	-113.0
	Si ₇		-114.1		-110.6		-114.8		-111.2	-113.1
	Si ₁		-116.5		-114.3		-116.4		-113.9	-115.6
	Si ₂		-117.3		-114.9		-116.5		-114.1	-115.9
FER	Si ₃		-116.5		-114.0		-109.6		-106.5	-111.8
	Si ₂		-114.9		-112.1		-110.4		-107.4	-112.1
	Si ₅		-118.3		-116.3		-113.2		-111.1	-116.1
	Si ₁		-118.6		-116.9		-114.0		-110.4	-116.3
	Si ₄		-116.5		-114.0		-114.2		-111.8	-116.8

Tabelle 9.11: σ_{O} (ppm) für Faujasit und α -Quarz, Shell1–Shell5: GIAO–HF/Basis//„HF“

Modell	Basis	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	α -Quarz	O ₄ – O ₃
Shell1	IGLO–II	343.55	344.37	341.48	343.49	346.53	2.01
Shell2	IGLO–II	273.57	278.48	268.26	285.49	276.42	17.23
Shell3	IGLO–II	270.22	276.09	267.06	277.12	275.15	10.06
Shell4	IGLO–II	270.33	275.05	267.22	277.22	274.08	10.00
Shell1	IGLO–III	336.57	336.64	333.51	336.20	338.99	2.69
Shell2	IGLO–III	267.74	271.29	259.89	279.36	269.99	19.47
Shell3	IGLO–III	265.63	270.68	260.70	272.41	270.09	11.71
Shell4	III ₃ –II	266.29	270.55	262.09	273.35	269.18	11.26
Shell2	T(O)DZP	271.47	276.19	266.31	282.97	273.59	16.66
Shell3	T(O)DZP	268.94	273.94	264.58	274.81	272.68	10.23
Shell4	T(O)DZP	268.35	272.81	264.73	274.98	271.53	10.25
Shell5	T(O)DZP	268.20	273.02	264.65	275.11		10.46

Tabelle 9.12: δ_{O} (ppm) für Faujasit, Shell4, T(O)DZP: Vergleich von Struktur und Methode, Referenz α -Quarz

Methode//Struktur	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
GIAO–HF//obsd.	43.49	39.03	45.86	38.43
GIAO–HF//„HF“	43.18	38.72	46.80	36.55
GIAO–HF//„DFT“	40.80	35.91	45.85	33.49
GIAO–DFT//obsd.	43.79	38.54	47.53	37.70
GIAO–DFT//„HF“	43.91	39.29	48.82	36.41
GIAO–DFT//„DFT“	40.41	35.31	47.59	31.71
exp.	42.3	37.2	47.3	34.8

Tabelle 9.13: σ_{O} (ppm) für Faujasit, H_2O und α -Quarz: GIAO-HF/Shell4//„HF“, Basissätze steigender Größe

Basis	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	H ₂ O	Quarz	O ₄ – O ₃
DZP	280.41	284.87	279.40	286.69	351.80	284.90	7.29
IGLO-II	270.33	275.05	267.22	277.22	341.11	274.08	10.00
T(O)DZP	268.35	272.81	264.73	274.98	334.67	271.53	10.25
TZP	267.89	272.09	264.51	274.41	337.44	270.10	9.90
III ₃ -II	266.29	270.55	262.09	273.95		269.05	11.86
IGLO-III					333.40		

Tabelle 9.14: σ_{O} (ppm) für Faujasit, H_2O und α -Quarz: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze

Basis	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	H ₂ O	Quarz	O ₄ – O ₃
DZP	280.41	284.87	279.40	286.69	351.80	284.90	7.29
II ₀ -DZP	279.37	283.86	276.80	286.41		283.17	9.61
II ₁ -DZP	270.99	275.56	268.35	278.05		274.88	9.70
II ₂ -DZP	270.36	275.04	267.61	277.26		274.16	9.65
II ₃ -DZP	270.43	275.17	267.57	277.50		274.38	9.93
IGLO-II	270.33	275.05	267.22	277.22	341.11	274.08	10.00
III ₀ -II	266.73	271.11	262.78	273.91		269.96	11.13
III ₁ -II	266.01	270.13	261.53	273.91		269.09	12.38
III ₂ -II	266.31	270.59	262.08	273.99		269.21	11.91
III ₃ -II	266.29	270.55	262.09	273.95		269.18	11.86
IGLO-III					333.40		

Tabelle 9.15: Anzahl der Basisfunktionen und CPU-Zeiten (min) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze. DSCF/SHEILA

Basis	Basisfkt.		Zeit (min)			
	O _{1,3}	O _{2,4}	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
DZP	645	716	878.5/902.5	1145.1/1192.2	910.9/939.9	1121.2/1194.5
II ₀ -DZP	652	723	881.4/923.3	1210.9/1227.4	955.7/967.8	1163.7/1198.4
II ₁ -DZP	676	747	951.0/1004.8	1333.4/1333.6	1032.9/1035.0	1257.4/1293.5
II ₂ -DZP	718	789	1145.5/1160.0	1597.5/1559.1	1258.7/1225.9	1439.5/1524.6
II ₃ -DZP	790	861	1352.0/1378.3	1770.9/1822.8	1411.7/1449.7	1808.1/1783.9
IGLO-II	940	1044	2763.9/2873.0	3572.0/3546.6	2914.1/3004.6	3521.6/3513.5
III ₀ -II	953	1057	2889.3/3003.9	3707.5/3678.6	3044.0/3141.5	1659.2/3645.5
III ₁ -II	971	1075	3069.4/3192.0	3901.1/3866.9	3230.8/3338.5	3856.1/3834.1
III ₂ -II	1049	1153	3800.9/4101.7	4996.3/4556.0	4109.1/4217.4	4941.1/4725.3
III ₃ -II	1103	1207	5089.0/5167.9	5598.6/5687.0	5167.9/5473.8	5593.2/5682.2

Tabelle 9.16: δ_{O} (ppm) für Faujasit, H₂O und α -Quarz: GIAO-HF/Shell4//„HF“, verschiedene Basissätze, Referenz H₂O und α -Quarz

Basis	O ₁		O ₂		O ₃		O ₄	
	H ₂ O	α -Quarz	H ₂ O	α -Quarz	H ₂ O	α -Quarz	H ₂ O	α -Quarz
DZP	35.29	44.49	30.83	40.03	36.30	45.50	29.01	38.21
IGLO-II	34.68	43.75	29.96	39.03	37.79	46.86	27.79	36.86
T(O)DZP	30.22	43.18	25.76	38.72	33.84	46.80	23.59	36.55
TZP	33.45	36.94	29.95	32.74	36.83	40.32	26.93	30.42
III ₃ -II	31.01	42.76	26.19	38.50	35.21	46.96	23.95	35.10
exp.		42.3		37.2		47.3		34.8

Tabelle 9.17: δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze, Referenz H_2O und α -Quarz

Basis	O_1		O_2		O_3		O_4	
	H_2O	QUA	H_2O	QUA	H_2O	QUA	H_2O	QUA
DZP	35.29	44.49	30.83	40.03	36.30	45.50	29.01	38.21
II ₀ -DZP	25.64	43.80	21.15	39.31	28.21	46.37	18.60	36.76
II ₁ -DZP	34.02	43.83	29.45	39.32	36.66	46.53	26.96	36.83
II ₂ -DZP	34.65	43.80	29.97	39.12	37.40	46.55	27.75	36.90
II ₃ -DZP	34.58	43.95	29.84	39.21	37.44	46.81	27.51	36.88
IGLO-II	34.68	43.75	29.96	39.03	37.79	46.86	27.79	36.86
III ₀ -II	30.57	43.23	26.19	38.85	34.52	47.18	23.39	36.05
III ₁ -II	31.29	43.08	27.17	38.96	35.77	47.56	23.39	35.18
III ₂ -II	30.99	42.90	26.71	38.62	35.22	47.13	23.31	35.84
III ₃ -II	31.01	42.89	26.75	38.63	35.21	47.09	23.35	35.23
exp.	42.3		37.2		47.3		34.8	

Tabelle 9.18: σ_{O} (ppm) für Faujasit, H_2O und α -Quarz: GIAO-HF/Shell4//„HF“, optimaler Basissatz

Basis		O_1	O_2	O_3	O_4	H_2O	Quarz	$\text{O}_4 - \text{O}_3$
GIAO-HF	T(O)DZP	268.35	272.81	264.73	274.98	334.67	271.53	10.25
	III ₃ -II	266.29	270.55	262.09	273.95		269.18	11.86
	IGLO-III					333.40		
	Basis A ¹	260.66	264.14	257.72	267.24		264.40	9.52
	Basis B ²	260.54	263.62	256.97	266.65		262.95	9.68
	TZp2P ₀ -TZP					337.82		
GIAO-DFTBasis A ¹		229.72	232.71	226.17	236.33		233.90	10.16
	TZp2P ₀ -DZP					337.82		

¹)TZp2P₀-TZ2P₁-DZP²)TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP

Tabelle 9.19: δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, optimaler Basissatz, Referenz H_2O und α -Quarz

Basis		O_1		O_2		O_3		O_4	
		H_2O	QUA	H_2O	QUA	H_2O	QUA	H_2O	QUA
GIAO-HF	Basis A ¹	40.54	43.74	37.06	40.62	43.48	46.68	33.96	37.16
	Basis B ²	40.66	42.41	37.58	39.33	44.23	45.98	34.55	36.30
GIAO-DFT Basis A ¹		72.00	44.18	69.01	41.19	75.55	47.73	65.39	37.57
exp.		42.3		37.2		47.3		34.8	

¹)TZp2P₀-TZ2P₁-DZP²)TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZPTabelle 9.20: C_{Q} (MHz) für Faujasit und α -Quarz, HF//„HF“, Shell1–Shell5

Modell	Basis	O_1	O_2	O_3	O_4	α -Quarz
Shell1	IGLO-II	6.35	6.40	6.48	6.31	6.36
Shell2	IGLO-II	6.81	6.69	6.41	6.95	6.56
Shell3	IGLO-II	6.49	6.54	6.35	6.57	6.40
Shell4	IGLO-II	6.55	6.60	6.44	6.64	6.47
Shell1	IGLO-III	6.27	6.36	6.43	6.25	6.29
Shell2	IGLO-III	6.82	6.70	6.44	6.94	6.56
Shell3	IGLO-III	6.48	6.54	6.37	6.54	6.39
Shell4	III ₃ -DZP	6.49	6.62	6.44	6.55	6.46
Shell3	T(O)DZP	6.54	6.63	6.45	6.68	6.52
Shell4	T(O)DZP	6.61	6.72	6.54	6.74	6.60
Shell5	T(O)DZP	6.58	6.71	6.52	6.75	

Tabelle 9.21: Quadrupolmoment Q_O (fm^2) für Faujasit und α -Quarz: Shell4, Abhängigkeit von Basissatz, Methode und Struktur

	obsd.	„HF“	„DFT“
HF/T(O)DZP/Shell4	-2.222	-2.049	-2.045
DFT/T(O)DZP/Shell4	-2.236	-2.068	-2.058

	DZP	IGLO-II	T(O)DZP	TZP	IGLO-III	Basis B ¹
HF/Shell4//„HF“	-2.136	-2.089	-2.049	-2.028	-2.092	-2.034
¹)TZp2P ₀ -TZ2P ₁ -T(O)DZP						

Tabelle 9.22: C_Q (MHz) für Faujasit, Vergleich der C_Q für periodische Rechnung und Clusterrechnung

	Modell	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
HF-Pot//„HF“	Shell3	5.63	5.92	5.64	5.93
	Shell4	4.98	5.50	5.29	5.20
	Shell5	5.01	5.49	5.29	5.21
	periodisch	4.98	5.48	5.27	5.19
HF/T(O)DZP//„HF“	Shell3	5.13	5.21	5.07	5.25
	Shell4	5.19	5.28	5.14	5.29
	Shell5	5.17	5.27	5.12	5.30
exp.		5.10	5.39	5.14	5.28

Tabelle 9.23: δ_O (ppm), C_Q (MHz) und η für Coesit: GIAO-HF/Shell4//Struktur

	T(O)DZP//„HF“ δ_O (ppm)	T(O)DZP//obsd. δ_O (ppm)	Basis B ¹ //„HF“ δ_O (ppm)	Experiment δ_O (ppm)
O ₁	24.4	24.3	27.3	29
O ₂	35.7	36.6	36.2	41
O ₃	45.1	44.1	44.4	57
O ₄	43.6	41.3	44.2	53
O ₅	47.9	46.3	46.7	58

	C_Q (MHz)	η	C_Q (MHz)	η	C_Q (MHz)	η	C_Q (MHz)	η
O ₁	5.88	0.09	6.05	0.02	5.83	0.09	6.05	0.000
O ₂	5.44	0.10	5.46	0.15	5.44	0.09	5.43	0.166
O ₃	5.44	0.19	5.38	0.17	5.45	0.19	5.45	0.168
O ₄	5.48	0.10	5.50	0.14	5.48	0.10	5.52	0.169
O ₅	5.36	0.27	5.21	0.29	5.39	0.26	5.16	0.292

¹)TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP

Tabelle 9.24: Si–O–Si–Winkel der untersuchten Ferrieritstrukturen

	MORRIS	LEWIS	ATTFIELD	„HF“	„DFT“
Si ₁ -O _{12a} -Si _{2a}	153.7(8)	156.6(2)	156.0	159.9	137.9
Si ₁ -O _{12b} -Si _{2b}			156.3		168.1
Si ₁ -O _{15a} -Si _{5a}	156.8(6)	155.4(2)	155.3	159.6	142.9
Si ₁ -O _{15b} -Si _{5b}			155.0		143.8
Si _{2a} -O _{22a} -Si _{2b}	144.7(8)	149.1(3)		151.5	
Si _{2a} -O _{22a} -Si _{2b}			149.0		143.2
Si _{2a} -O _{24a} -Si _{4a}	152.4(9)	153.0(2)	153.8	151.4	165.1
Si _{2b} -O _{24b} -Si _{4b}			153.2		134.9
Si _{3a} -O _{23a} -Si _{2a}	142.2(8)	144.9(8)		151.4	
Si _{3b} -O _{23a} -Si _{2a}			145.4		151.4
Si _{3a} -O _{23b} -Si _{2b}			145.0		137.5
Si _{3a} -O _{35a} -Si _{5a}	138.3(8)	143.7(1)	143.4	155.9	135.7
Si _{3b} -O _{35b} -Si _{5b}			144.1		149.6
Si _{3a} -O _{34a} -Si _{4a}	170.7(9)	167.4(2)	167.6	180.0	144.8
Si _{3b} -O _{34b} -Si _{4b}			167.1		142.6
Si _{3a} -O _{43a} -Si _{4a}	149.5(6)	148.1(2)	148.8	151.4	146.8
Si _{3b} -O _{43b} -Si _{4b}			148.8		142.4
Si _{4a} -O _{45a} -Si _{5a}	161.3(9)	164.5(2)	164.5	155.9	137.8
Si _{4b} -O _{45b} -Si _{5b}			164.5		151.8
Si _{5a} -O ₅₅ -Si _{5a}	159.5(14)	158.3(2)		169.6	
Si _{5a} -O ₅₅ -Si _{5b}			158.6		158.4

Tabelle 9.25: δ_{Si} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell4, verschiedene Strukturen

	MORRIS	LEWIS	ATTFIELD	„HF“	„DFT“	Exp
Si _{3a}	-108.7	-112.2	-112.0	-114.7	-104.1	-111.8
Si _{3b}			-112.3		-107.3	
Si _{2a}	-110.8	-112.8	-113.5	-112.6	-109.2	-112.1
Si _{2b}			-113.9		-105.4	
Si _{5a}	-114.0	-116.6	-116.0	-116.8	-108.0	-116.1
Si _{5b}			-116.6		-108.1	
Si ₁	-115.9	-116.6	-116.6	-117.4	-107.6	-116.3
Si _{4a}	-119.0	-117.4	-117.2	-114.7	-104.4	-116.8
Si _{4b}			-117.6		-103.2	

Tabelle 9.26: δ_{O} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/TZp2P₀-TZ2P₁-T(O)DZP/Shell4, verschiedene Strukturen

	MORRIS	LEWIS	ATTFIELD	„HF“
O _{12a}	42.40	39.82	40.28	40.14
O _{12b}			40.14	
O _{15a}	40.19	37.26	37.62	35.82
O _{15b}			37.68	
O _{22a}	45.43	39.03		38.85
O _{22a}			39.26	
O _{24a}	38.43	39.39	38.55	40.86
O _{24b}			38.85	
O _{23a}	46.82	41.97		40.86
O _{23a}			40.98	
O _{23b}			41.24	
O _{35a}	38.77	39.68	39.94	37.18
O _{35b}			39.82	
O _{34a}	38.32	40.58	40.90	41.66
O _{34b}			41.07	
O _{43a}	41.82	38.83	38.08	36.57
O _{43b}			37.86	
O _{45a}	42.76	36.25	36.01	37.18
O _{45b}			35.75	
O ₅₅	35.89	32.25		28.18
O ₅₅			32.35	

Tabelle 9.27: C_Q (MHz) und Asymmetrieparameter η für Ferrierit: HF/TZp2P₀–TZ2P₁–T(O)DZP/Shell4, verschiedene Strukturen

	MORRIS		LEWIS		ATTFIELD		„HF“	
	C_Q (MHz)	η	C_Q (MHz)	η	C_Q (MHz)	η	C_Q (MHz)	η
O _{12a}	5.18	0.03	5.34	0.04	5.39	0.04	5.24	0.04
O _{12b}					5.38	0.05		
O _{15a}	5.37	0.29	5.45	0.10	5.48	0.10	5.33	0.08
O _{15b}					5.45	0.10		
O _{22a}	5.38	0.17	5.32	0.10			5.20	0.13
O _{22a}					5.34	0.11		
O _{24a}	5.27	0.10	5.36	0.05	5.40	0.03	5.30	0.10
O _{24b}					5.37	0.04		
O _{23a}	5.43	0.19	5.30	0.13			5.30	0.10
O _{23a}					5.23	0.11		
O _{23b}					5.24	0.11		
O _{35a}	4.36	0.36	5.29	0.17	5.28	0.19	5.31	0.08
O _{35b}					5.32	0.16		
O _{34a}	5.35	0.09	5.45	0.08	5.43	0.08	5.24	0.05
O _{34b}					5.44	0.09		
O _{43a}	5.52	0.15	5.36	0.17	5.32	0.16	5.26	0.13
O _{43b}					5.35	0.16		
O _{45a}	6.02	0.16	5.67	0.05	5.55	0.06	5.24	0.05
O _{45b}					5.55	0.05		
O ₅₅	5.70	0.22	5.66	0.09			5.50	0.00
O ₅₅					5.61	0.08		

Tabelle 9.28: δ_{O} (ppm), C_{Q} (MHz) und η für Ferrierit: GIAO-HF/Shell4//LEWIS

	T(O)DZP			III ₂ -II		
	δ_{O} (ppm)	C_{Q} (MHz)	η	δ_{O} (ppm)	C_{Q} (MHz)	η
O _{12a}	39.53	5.31	0.04	40.25	5.24	0.05
O _{15a}	36.76	5.42	0.10	37.07	5.34	0.11
O _{22a}	39.41	5.27	0.10	39.85	5.18	0.12
O _{24a}	39.25	5.33	0.06	39.71	5.24	0.06
O _{23a}	42.47	5.17	0.14	42.07	5.08	0.16
O _{35a}	40.27	5.25	0.18	38.93	5.15	0.19
O _{34a}	39.86	5.41	0.09	41.21	5.40	0.09
O _{43a}	38.82	5.30	0.18	39.25	5.22	0.19
O _{45a}	34.82	5.54	0.06	35.46	5.48	0.06
O ₅₅	30.95	5.60	0.09	31.29	5.56	0.11

Tabelle 9.29: δ_{O} (ppm), C_{Q} (MHz) und η für Ferrierit: GIAO-HF und GIAO-DFT, LEWIS-Struktur, Shell4 und Shell5

	HF//LEWIS/Shell5			DFT//LEWIS/Shell4		
	δ_{O} (ppm)	C_{Q} (MHz)	η	δ_{O}	C_{Q} (MHz)	η
O ₁₂	39.77	5.36	0.04	39.06	5.28	0.04
O ₁₅	36.62	5.44	0.10	35.55	5.37	0.09
O ₂₂	39.03	5.33	0.08	37.94	5.22	0.10
O ₂₄	38.76	5.38	0.06	38.14	5.29	0.04
O ₂₃	41.49	5.24	0.14	41.08	5.15	0.12
O ₃₅	38.86	5.29	0.17	38.41	5.22	0.15
O ₃₄	40.27	5.44	0.07	40.51	5.40	0.08
O ₄₃	38.38	5.36	0.18	37.13	5.32	0.16
O ₄₅	35.53	5.56	0.05	34.63	5.55	0.05
O ₅₅	31.60	5.66	0.09	29.71	5.56	0.09

Literatur

- [1] J. W. McBain, *Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Routledge and Sons, London (1932)
- [2] R. M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.*, **64** 130 (1945)
- [3] R. M. Barrer, *Nature*, **164** 112 (1949)
- [4] P. B. Venuto, *Microporous Materials*, **2** 297 (1994)
- [5] C. Pisani and R. D. und C. Roetti, volume 48, Springer Verlag, Berlin (1988)
- [6] D. J. Singh, *Planewaves and Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston (1994)
- [7] E. Apra, R. Dovesi, C. Freyria-Fava, C. Pisani, C. Roetti and V. R. Saunders, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1** 297 (1993)
- [8] J. C. White and A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **97** 6398 (1993)
- [9] J. C. White and A. C. Hess, *J. Phys. Chem.*, **97** 8703 (1993)
- [10] E. Nusterer, P. E. Blöchl and K. Schwarz, *Angew. Chem.*, **108** 187 (1996)
- [11] E. Nusterer, P. E. Blöchl and K. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, **253** 448 (1996)
- [12] R. Shah, M. C. Payne, M.-H. Lee and J. D. Gale, *Science*, **271** 1395 (1996)
- [13] R. Shah, J. D. Gale and M. C. Payne, *J. Phys. Chem.*, **100** 11688 (1996)
- [14] F. Haase, J. Sauer and J. Hutter, *Chem. Phys. Lett.*, **266** 397 (1997)
- [15] J. Sauer, *Chem. Rev.*, **89** 199 (1989)
- [16] A. J. M. de Man and J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **100** 5025 (1996)
- [17] M. Krossner and J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **100** 6199 (1996)
- [18] C. A. Fyfe, K. T. Mueller, and G. T. Kokotailo, Marcel Dekker and Inc., New York (1994)
- [19] J. B. Higgins and D. E. Woessner, *EOS*, **63** 1139 (1982)
- [20] A. R. Grimmer and R. Radeaglia, *Chem. Phys. Lett.*, **106** 262 (1984)
- [21] J. V. Smith and C. S. Blackwell, *Nature*, **302** 223 (1983)
- [22] C. A. Fyfe, H. Strobl, G. T. Kokotailo, C. T. Pasztor, G. E. Barlow and S. Bradley, *Zeolites*, **8** 132 (1988)

- [23] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter and D. T. B. Teenakoon, *Chem. Phys. Lett.*, **102** 158 (1983)
- [24] G. Engelhardt and R. Radeglia, *Chem. Phys. Lett.*, **271** 108 (1984)
- [25] E. G. Derouane and R. A. Hubert, *Chem. Phys. Lett.*, **132** 315 (1986)
- [26] N. Janes and E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** 6769 (1985)
- [27] C. A. Fyfe, Y. Feng and H. Grondy, *Microporous Materials*, **1** 393 (1993)
- [28] C. H. Townes and B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **17** 782 (1949)
- [29] G. E. Jellison, L. W. Panek, P. J. Bray and G. B. Rouse, *J. Chem. Phys.*, **66** 802 (1977)
- [30] A. E. Geissberger and P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **54** 121 (1983)
- [31] N. Janes and E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** 5743 (1986)
- [32] H. K. C. Timken, N. Janes, G. L. Turner, S. L. Lambert, B. Welsh and E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** 7236 (1986)
- [33] P. J. Grandinetti, J. H. Baltisberger, I. Farnan, J. F. Stebbins, U. Werner and A. Pines, *J. Phys. Chem.*, **99** 12341 (1995)
- [34] R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, **27**(4) 789 (1974)
- [35] K. Wolinski, J. F. Hinton and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** 8251 (1990)
- [36] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis and H. Horn, *Theoret. Chim. Acta*, **83** 455 (1992)
- [37] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.*, **19** 193 (1980)
- [38] M. Schindler and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **76** 1919 (1982)
- [39] W. Kutzelnigg, *Theochem*, **202** 11 (1989)
- [40] A. Okinski and A. J. Sadlej, *Acta Phys. Polon. A*, **42** 709 (1972)
- [41] M. Maestro and R. Moccia, *Mol. Phys.*, **29** 81 (1975)
- [42] B. Levy and J. Ridard, *Mol. Phys.*, **44** 1099 (1981)
- [43] A. E. Hansen and T. D. Bouman, *J. Chem. Phys.*, **82** 5035 (1985)
- [44] F. Mauri, B. G. Pfrommer and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(26) 5300 (1996)
- [45] T. Gregor, F. Mauri and R. Car, *J. Chem. Phys.*, **111**(5) 1815 (1999)

- [46] H. P. und U. Müller-Herold, *Elementare Quantenchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart (1990)
- [47] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Inc., New York (1989)
- [48] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. (London)*, **A200** 542 (1950)
- [49] S. Huzinaga, *Computer Physics Reports*, **2** 279 (1985)
- [50] E. R. Davidson and D. Feller, *Chem. Rev.*, **86** 681 (1986)
- [51] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23** 69 (1951)
- [52] G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205** 541 (1951)
- [53] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, **2** 207 (1959)
- [54] D. Cremer, in: *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (1998)
- [55] P. Čársky, in: *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (1998)
- [56] N. C. Handy, J. A. Pople and I. Shavitt, *J. Phys. Chem.*, **100** 6007 (1996)
- [57] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46** 618 (1934)
- [58] J. Gauss, in: *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (1998)
- [59] P. M. W. Gill, in: *Encyclopedia of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (1998)
- [60] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989)
- [61] R. Ahlrichs and M. v. Arnim, STEF, Cagliari (1995)
- [62] J.-R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **104** 5497 (1996)
- [63] R. M. Stevens, R. M. Pitzer and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **38** 550 (1963)
- [64] H. Hameka, *Mol. Phys.*, **1** 203 (1958)
- [65] D. Zerka and H. Hameka, *J. Chem. Phys.*, **45** 300 (1966)
- [66] J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.*, **191** 614 (1992)
- [67] J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **99** 3629 (1993)

- [68] C. van Wüllen and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **104** 2330 (1996)
- [69] J. Gauss and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **102** 251 (1995)
- [70] G. Vignale, M. Rasolt and D. J. W. Geldart, *Adv. Quantum Chem.*, **21** 235 (1990)
- [71] V. G. Malkin, O. L. Malkina and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **204** 80 (1993)
- [72] V. G. Malkin, O. L. Malkina and M. E. Casida, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 5859 (1994)
- [73] K. Friedrich and G. Seifert, *Phys. D*, **17** 45 (1990)
- [74] G. Schreckenbach and T. Ziegler, *J. Phys. Chem.*, **99** 606 (1995)
- [75] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** 1133 (1965)
- [76] H. Horn, H. Weiß, M. Häser, M. Ehrig and R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.*, **12** 1058 (1991)
- [77] S. Brode, H. Horn, M. Ehrig, D. Moldrup, J. E. Rice and R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.*, **14** 1142 (1993)
- [78] J.-R. Hill and J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **98**(4) 1238 (1994)
- [79] K.-P. Schröder and J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, **100** 11043 (1996)
- [80] M. Sierka and J. Sauer, *Faraday Discussions*, **106** 41 (1997)
- [81] T. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser and H. H. und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **162** 165 (1989)
- [82] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chem, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez and J. A. Pople, *GAUSSIAN 94, Revision B.3*, GAUSSIAN Inc., Pittsburgh PA (1995)
- [83] C. R. A. Catlow, A. N. Cormack and F. Theobald, *Acta Cryst. B*, **40** 195 (1984)
- [84] G. written and developed by J. D. Gale (1994)
- [85] S. Schramm and E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** 2502 (1984)
- [86] V. Moravetski, J.-R. Hill, U. Eichler, A. K. Cheetham and J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** 13015 (1996)
- [87] G. Ricchiardi and J. Sauer, *Z. Phys. Chem.*, **209** 21 (1999)

- [88] R. K. Harris and C. T. G. Knight, *J. Chem. Soc. and Faraday Trans. 2*, **79** 1525 (1983)
- [89] R. E. Wasylishen, S. Mooibroek and J. B. Macdonald, *J. Chem. Phys.*, **81** 1057 (1984)
- [90] R. Dupree, A. P. Howes, M. J. Mombourquette and J. A. Weil (1997), Unveröffentlichte Ergebnisse
- [91] L. M. Bull, A. K. Cheetham, T. Anupold, A. Reinhold, A. Samoson, J. Sauer, B. Bussemer, Y. Lee, S. Gann, J. Shore, A. Pines and R. Dupree, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(14) 3510 (1998)
- [92] B. Bussemer, K.-P. Schröder and J. Sauer, *Solid State NMR*, **9** 155 (1997)
- [93] G. Valerio, A. Goursot, R. Vetrivel, O. Malkina, V. Malkin and D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(44) 11426 (1998)
- [94] G. Valerio, A. Goursot, R. Vetrivel and D. R. Salahub, *Microporous and Mesoporous Materials*, **30** 111 (1999)
- [95] G. Valerio and A. Goursot, *J. Phys. Chem. B*, **103** 51 (1999)
- [96] J. A. Tossell and P. Lazzeretti, *Chem. Phys.*, **112** 205 (1987)
- [97] J. A. Tossell, *Phys. Chem. Miner.*, **17** 654 (1991)
- [98] R. Wolff and R. Radeglia, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **313** 111 (1994)
- [99] J. A. Hriljac, M. M. Eddy, A. K. Cheetham, J. A. Donohue and G. J. Ray, *J. Solid State Chem.*, **106** 66 (1993)
- [100] K. L. Geisinger, M. A. Spackman and G. V. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, **91**(12) 3237 (1987)
- [101] D. R. Peacor, *Zeitschrift für Kristallographie*, **138** 274 (1973)
- [102] L. Levien, C. T. Prewitt and D. J. Weidner, *American Mineralogist*, **65** 920 (1980)
- [103] A. K. Cheetham, L. M. Bull and N. J. Henson, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 105, Elsevier Science (1997)
- [104] H. van Koningsveld, *Acta Cryst.*, **46** 731 (1990)
- [105] S. L. Lawton and W. J. Rohrbaugh, *Science*, **247** 1319 (1990)
- [106] C. A. Fyfe, H. Gies, G. T. Kokotailo, B. Marler and D. E. Cox, *J. Phys. Chem.*, **94** 3718 (1989)
- [107] B. Marler, *Zeolites*, **7** 393 (1987)

- [108] R. E. Morris, S. J. Weigel, N. J. Henson, L. M. Bull, M. T. Janicke, B. F. Chmelka and A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 11849 (1994)
- [109] J. E. L. Jr., C. C. Freyhardt and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **100** 5039 (1996)
- [110] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier and C. B. D. Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **420** 375 (1988)
- [111] M. Mägi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimmer, *J. Phys. Chem.*, **88** 1518 (1984)
- [112] J. A. Tossell, *J. Non-Cryst. Solids*, **120** 13 (1990)
- [113] M. H. Palmer and J. A. Blair-Fish, *Z. Naturforsch.*, **49a** 137 (1994)
- [114] J. A. Tossell and P. Lazzeretti, *Phys. Chem. Miner.*, **15** 564 (1988)
- [115] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *American Mineralogist*, **81** 545 (1996)
- [116] H. Koller, E. L. Meijer and R. A. van Santen, *Solid State NMR*, **9** 165 (1997)
- [117] J. Gauss and J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **104** 2574 (1996)
- [118] J. Vaara and J. Lounila, *J. Chem. Phys.*, **109** 8388 (1998)
- [119] A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **97**(4) 2571 (1992)
- [120] S. Huzinaga, *Approximate Atomic Functions I,II*, University of Alberta (1971)
- [121] M. Schindler and W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.*, **48** 781 (1983)
- [122] U. Fleischer, M. Schindler and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **86** 6337 (1987)
- [123] U. Fleischer and M. Schindler, *Chem. Phys.*, **120** 103 (1988)
- [124] M. Schindler, *J. Chem. Phys.*, **88** 7638 (1988)
- [125] R. Ludwig, *J. Chem. Phys.*, **105** 8223 (1996)
- [126] M. Urban, I. Cernusak, V. Kello and J. Noga, *Meth. Comput. Chem.*, **1** 177 (1987)
- [127] C. E. Dykstra, *Ab initio Calculations of the Structures and Properties of Molecules*, Elsevier, Amsterdam (1988)
- [128] P. Pykkö, *Z. Naturforsch.*, **47a** 189 (1992)
- [129] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Dearles and M. Welker, *J. Mol. Spectrosc.*, **151** 474 (1992)
- [130] I. Farnan, P. J. Grandinetti, J. H. Baltisberger, J. F. Stebbins, U. Werner, M. A. Eastman and A. Pines, *Nature*, **358** 31 (1992)

- [131] L. M. Bull, B. Bussemer, T. Anupold, A. Reinhold, A. Samoson, J. Sauer, A. K. Cheetham and R. Dupree, J. Am. Chem. Soc. (1999), eingereicht
- [132] M. Attfield, Ph.D. thesis, University of California and Santa Barbara (1996)
- [133] K. D. Schmitt and G. J. Kennedy, *Zeolites*, **14** 635 (1994)

Tabellenverzeichnis

4.1	Atomanzahl, Anzahl der Basisfunktionen und CPU-Zeiten (min) für Cristobalit: GIAO-HF/T(O)DZP//„HF“, Shell1 bis Shell4	29
4.2	δ_{Si} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	34
4.3	δ_{Si} (ppm) für α -Quarz: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	40
5.1	Anzahl der Basisfunktionen für Faujasit und α -Quarz: GIAO-HF/Basis//„HF“, Shell1-Shell4	49
5.2	CPU-Zeiten (min) für Faujasit und α -Quarz: GIAO-HF/Basis//„HF“, Shell1-Shell4	50
5.3	δ_{O} (ppm) für Faujasit, Shell1-Shell4: GIAO-HF/Basis//„HF“, Referenz α -Quarz	51
5.4	σ_{O} (ppm) für Faujasit, Shell4: Vergleich von Struktur und Methode	52
5.5	δ_{O} (ppm) für Faujasit, Shell4: Vergleich von Struktur und Methode, Referenz H_2O	53
5.6	Anzahl der Basisfunktionen und Kontraktion in den verwendeten Basissätzen	58
5.7	C_{Q} (MHz) für Faujasit und α -Quarz: HF/Shell4//„HF“, Abhängigkeit vom Basissatz	69
5.8	C_{Q} (MHz) für Faujasit und α -Quarz: Abhängigkeit von der Methode und der Struktur, Shell4, Basis T(O)DZP	69
6.1	experimentelle ^{17}O -NMR-chemische Verschiebungen und C_{Q} von Ferrierit	74
6.2	untersuchte Ferrieritstrukturen und zugehörige Symmetrien	75
9.1	δ_{Si} (ppm) für verschiedene SiO_2 -Modifikationen: GIAO-HF/T(O)DZP//„HF“, steigende Clustergröße, „HF“-Struktur	90
9.2	δ_{Si} (ppm) für verschiedene SiO_2 -Modifikationen: GIAO-HF/T(O)DZP//obsd., Shell1 – Shell4	90
9.3	δ_{Si} (ppm) für α -Quarz: GIAO-HF/T(O)DZP//Struktur, Shell1 – Shell6	90
9.4	δ_{Si} (ppm) für ZSM-5: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	91
9.5	δ_{Si} (ppm) für ZSM-18: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	91
9.6	δ_{Si} (ppm) für ZSM-12: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	92
9.7	δ_{Si} (ppm) für Theta-1: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	92
9.8	δ_{Si} (ppm) für Zeolith- β : GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	93
9.9	δ_{Si} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	93
9.10	δ_{Si} (ppm) für alle Zeolithe: Shell3 eingebettet in Shell5	94
9.11	σ_{O} (ppm) für Faujasit und α -Quarz, Shell1-Shell5: GIAO-HF/Basis//„HF“	96
9.12	δ_{O} (ppm) für Faujasit, Shell4, T(O)DZP: Vergleich von Struktur und Methode, Referenz α -Quarz	96
9.13	σ_{O} (ppm) für Faujasit, H_2O und α -Quarz: GIAO-HF/Shell4//„HF“, Basissätze steigender Größe	97
9.14	σ_{O} (ppm) für Faujasit, H_2O und α -Quarz: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze	97
9.15	Anzahl der Basisfunktionen und CPU-Zeiten (min) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze. DSCF/SHEILA	98

9.16	δ_{O} (ppm) für Faujasit, H_2O und α -Quarz: GIAO-HF/Shell4//„HF“, verschiedene Basissätze, Referenz H_2O und α -Quarz	98
9.17	δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze, Referenz H_2O und α -Quarz	99
9.18	σ_{O} (ppm) für Faujasit, H_2O und α -Quarz: GIAO-HF/Shell4//„HF“, optimaler Basissatz	99
9.19	δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, optimaler Basissatz, Referenz H_2O und α -Quarz	100
9.20	C_{Q} (MHz) für Faujasit und α -Quarz, HF//„HF“, Shell1-Shell5	100
9.21	Quadrupolmoment Q_{O} (fm^2) für Faujasit und α -Quarz: Shell4, Abhängigkeit von Basissatz, Methode und Struktur	101
9.22	C_{Q} (MHz) für Faujasit, Vergleich der C_{Q} für periodische Rechnung und Clusterrechnung	101
9.23	δ_{O} (ppm), C_{Q} (MHz) und η für Coesit: GIAO-HF/Shell4//Struktur	102
9.24	Si-O-Si-Winkel der untersuchten Ferrieritstrukturen	103
9.25	δ_{Si} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell4, verschiedene Strukturen	104
9.26	δ_{O} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/TZp2P ₀ -TZ2P ₁ -T(O)DZP/Shell4, verschiedene Strukturen	105
9.27	C_{Q} (MHz) und Asymmetrieparameter η für Ferrierit: HF/TZp2P ₀ -TZ2P ₁ -T(O)DZP/Shell4, verschiedene Strukturen	106
9.28	δ_{O} (ppm), C_{Q} (MHz) und η für Ferrierit: GIAO-HF/Shell4//LEWIS	107
9.29	δ_{O} (ppm), C_{Q} (MHz) und η für Ferrierit: GIAO-HF und GIAO-DFT, LEWIS-Struktur, Shell4 und Shell5	107

Abbildungsverzeichnis

2.1	Überblick über korrelationskorrigierte Methoden	10
2.2	CPU-Zeiten (s) in Abhängigkeit von der Anzahl der Basisfunktionen für die Singlepoint-Energieberechnung und Berechnung der magnetischen Abschirmung	15
3.1	Die Bestimmung von Strukturen in Zeolithen	18
3.2	Die Bestimmung von NMR-Spektren in Silikaten	20
3.3	Shellmodelle mit Silizium bzw. Sauerstoff im Zentrum	22
3.4	Verfahren bei auftretenden Ringschlüssen	22
4.1	δ_{Si} (ppm) für verschiedene SiO_2 -Modifikationen: GIAO-HF/T(O)DZP//Struktur, Shell1 – Shell4	27
4.2	δ_{Si} (ppm) für α -Quarz: GIAO-HF/T(O)DZP//Struktur, Shell1 – Shell6	29
4.3	Die sechs verschiedenen Typen der Shell3-Modelle	31
4.4	δ_{Si} (ppm) für ZSM-5: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	32
4.5	δ_{Si} (ppm) für ZSM-18: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	33
4.6	δ_{Si} (ppm) für ZSM-12: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	35
4.7	δ_{Si} (ppm) für Theta-1: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	36
4.8	δ_{Si} (ppm) für Zeolith- β : GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	38
4.9	δ_{Si} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	40
4.10	δ_{Si} (ppm) für alle Zeolithe: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3//Struktur	42
4.11	δ_{Si} (ppm) für alle Zeolithe: Shell3 eingebettet in Shell5	44
5.1	Experimentelle ^{17}O -NMR-chemische Verschiebungen für Faujasit und α -Quarz	46
5.2	Shell4-Modelle des Faujasit und des α -Quarz mit Sauerstoff im Zentrum	48
5.3	σ_{O} (ppm) für Faujasit und α -Quarz, Shell1-Shell5: GIAO-HF/Basis//„HF“	49
5.4	δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell4//Struktur	55
5.5	δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-DFT/T(O)DZP/Shell4//Struktur	56
5.6	σ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, Basissätze steigender Größe	59
5.7	σ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze	60
5.8	CPU-Zeiten (s) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze	61
5.9	δ_{O} für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, verschiedene Basissätze	63
5.10	δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, gemischte Basissätze	64
5.11	σ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, optimaler Basissatz	65
5.12	δ_{O} (ppm) für Faujasit: GIAO-HF/Shell4//„HF“, optimaler Basissatz	66
5.13	Quadrupolmoment Q_{O} (fm^2) für Faujasit: Shell4, Abhängigkeit von Basissatz, Methode und Struktur	68
5.14	C_{Q} für Faujasit, Shell3-Shell5 und periodisch: HF-Pot//„HF“ und GIAO-HF/T(O)DZP//„HF“	70
5.15	δ_{O} (ppm) für Coesit: GIAO-HF/Shell4//Struktur	73
6.1	Experimentelle ^{17}O -NMR-chemische Verschiebungen δ_{O} (ppm) und C_{Q} (MHz) für Ferrierit	74
6.2	Ausschnitt aus dem Ferrieritgitter	76
6.3	Symmetrie und Multiplizität der verschiedenen Raumgruppen des Ferrierit	77

6.4	δ_{Si} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/T(O)DZP/Shell3, verschiedene Strukturen	79
6.5	δ_{O} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/TZp2P ₀ -TZ2P ₁ -T(O)DZP/Shell4, verschiedene Strukturen	80
6.6	δ_{O} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF/Shell4//LEWIS, verschiedene Basissätze .	83
6.7	δ_{O} (ppm) für Ferrierit: GIAO-HF und GIAO-DFT, LEWIS-Struktur, Shell4 und Shell5	84
7.1	Semiempirische Korrelation zwischen den Si-O-Si-Winkeln und den C _Q -Werten für alle Zeolithe: HF/T(O)DZP/Shell4//obsd.	85
7.2	C _Q (MHz) für alle Zeolithe: HF/T(O)DZP/Shell4//obsd.	86
7.3	δ_{O} (ppm) für alle Zeolithe: GIAO-HF/Shell4//Struktur	87